

**LEHRSTUHL FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND STADTBAUWESEN
TECHNISCHE HOCHSCHULE DARMSTADT**

**INSTITUT FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND RAUMPLANUNG
6100 DARMSTADT, PETERSENSTRASSE 18**

KOLLOIDCHEMIE

PLATE NO. 10

INSTITUT FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND RAUMPLANUNG
6100 DARMSTADT, PETERSENSTRASSE 13

KOLLOIDCHEMIE

EIN LEHRBUCH

VON

RICHARD ZSIGMONDY

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN
DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR ANORGANISCHE CHEMIE
DR.-ING. e. h., DR. MED. h. c.

FÜNFTE, VERMEHRTE
UND VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

II. SPEZIELLER TEIL
MIT EINER TAFEL UND 16 FIGUREN IM TEXT

LEHRSTUHL FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND STADTBAUWESEN
TECHNISCHE HOCHSCHULE DARMSTADT



LEIPZIG
VERLAG VON OTTO SPAMER

1927

2013/674

2

Copyright 1927 by Otto Spamer, Leipzig

**Universitäts- und
Landesbibliothek
Darmstadt**



Druck
der Spamerschen
Buchdruckerei in Leipzig

Vorwort.

In Anbetracht der Fülle des zu bewältigenden Materials mußte die V. Auflage in zwei getrennten Teilen erscheinen: dem Allgemeinen Teil (im März 1925 abgeschlossen) und dem Speziellen Teil, an dem ich seither gearbeitet habe, und der nunmehr fertig vorliegt.

Dieselben Prinzipien, wie sie in dem Vorwort zum Allgemeinen Teil der V. Auflage ausgesprochen wurden, haben der Umarbeitung des Speziellen Teils zugrunde gelegen. Der Leser wird im vorliegenden Speziellen Teil, der gleichfalls, den Fortschritten der Wissenschaft entsprechend, weitgehend umgearbeitet ist, zahlreiche Belege für die Ausführungen des Allgemeinen Teils finden. Zur Erleichterung des Studiums ist bei jedem Kapitel in Klammern die Nummer des betreffenden Kapitels der III. und IV. Auflage angeführt, im Inhaltsverzeichnis wie auch im Text.

Fast überall findet man Hinweise auf die Bedeutung der Primärteilchen und Sekundärteilchen (Monone und Polyone) für die Struktur und Eigenschaften der Kolloidlösungen, ferner, soweit sie bisher vorliegen, die Ergebnisse der exakten Forschungen über die Zusammensetzung der Teilchen.

Bei den kolloiden Oxyden wurde auf das Vorhandensein von Hydraten eingegangen in Anbetracht der aktuellen Arbeiten von *Willstätter*, *Haber* und Mitarbeitern.

Es wäre für mich allein in der gegebenen Zeit unmöglich gewesen, den Speziellen Teil mit der erforderlichen Sorgfalt und Kritik durchzuarbeiten, wenn ich nicht Mitarbeiter gefunden hätte, welche die Bearbeitung bestimmter Abschnitte des Buches übernommen hätten. So hat Prof. Dr. *Handovsky* — Göttingen — die Umarbeitung der Eiweißkolloide durchgeführt und Privatdozent Dr. *Thiessen* — Göttingen — die des Abschnittes „Seifen“, sowie die Abfassung der Kap. 81 a, 82 und 91. An der Korrektur haben sich beteiligt, außer den Genannten, die Herren Prof. Dr. *Wintgen* — Köln —, ferner Dr. *Bonnell* und Dr.-Ing. *Žakowsky*, Dr. *Overbeck*, Dr. *Konermann*, Dr. *Siefken*, und die Herren *Koerner* und *Gude*. Dieser hat auch das Register gründlich durchgesehen.

Allen meinen Mitarbeitern spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Göttingen im Mai 1927.

Richard Zsigmondy.

Inhaltsverzeichnis.

A. Anorganische Kolloide.

I. Kolloide Metalle.

1. Reine Metallkolloide.

	Seite
Einleitung. Allgemeine Eigenschaften	1
a) Kolloides Gold.	
Kap. 81a ¹ . Bildungsbedingungen der kolloiden Metalle (39).	3
„ 81b. Herstellung kolloider Metalle durch elektrische Zerstäubung	5
„ 82. Elektrische Ladung kolloider Metallteilchen	6
„ 83. Darstellung des kolloiden Goldes. Verfahren 1, 2, 3 und andere Methoden (40)	10
„ 84. Nachweis der metallischen Natur des kolloiden Goldes (40a).	18
„ 85. Raumgitter (40b).	19
„ 86. Farbe (41).	19
„ 87. Reaktionen des kolloiden Goldes (42).	23
A. Chemische Reaktionen.	23
B. Kolloidchemische Reaktionen.	23
„ 88. Adsorption durch Tonerde usw. (43).	26
„ 89. Schutzwirkung, Goldzahl (44).	26
„ 90. Umschlagszahl (45).	28
„ 91. Kolloides Gold in Biologie und Medizin	29
„ 91a. Geschütztes kolloides Gold (45a).	31
b) Platin.	
„ 92. Katalytische Wirkungen (46)	32
c) Silber.	
„ 93. Bredigs Silber (47).	36
„ 94. Silber nach <i>Kohlschütter</i> (48)	36
„ 95. Andere Formen (Silberspiegel) (49).	37

d) Andere kolloide Metalle.

2. Geschützte Metallkolloide.

„ 96. <i>Leas</i> Silber (50)	39
„ 97. Krystallisation (51).	42
„ 98. Technisches Silber (52).	43
„ 99. Farbenänderungen	44
„ 100. Metalle nach <i>Paal</i> (53) und <i>Skita</i>	45
„ 101. Katalytische Wirkungen (54)	47

¹ Aus Zweckmäßigkeitsgründen erfolgt die Numerierung der Kapitel im Anschluß an das letzte Kapitel des ersten Bandes.

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Kapitelnummern der III. u. IV. Aufl.

	Seite
Kap. 102. Kupfer (55)	49
„ 103. Andere Metallkolloide	49

II. Kolloide Nichtmetalle.

„ 104. Schwefel (57)	51
„ 105. Selen (58)	60

III. Kolloide Oxyde und Oxydhydrate.

a) Kolloide Kieselsäure.

„ 106. Hydrosol der Kieselsäure (59)	62
„ 107. Gel der Kieselsäure (60)	68
„ 108. Entwässerung der Kieselsäure (61)	76
„ 109. Anwendung der Kapillaritätslehre auf den Entwässerungsvorgang (62)	78
„ 110. Bestätigung der Theorie (62c)	79
„ 111. Irreversible Zustandsänderungen (62d)	83
„ 112. Volumen der Luft in den Hohlräumen (63)	84
„ 113. Einfluß des Glühens auf das Gel der Kieselsäure (64)	85
„ 114. Adsorption im Gel der Kieselsäure (65)	86
„ 115. Färbungen des Gels der Kieselsäure (66)	87
„ 116. Mikroskopische Beobachtungen (67)	87
„ 117. Anwendungen (67a)	88
„ 118. Chemische Zusammensetzung der Kieselsäuren (Sole und Gele)	90
„ 118a. H ⁻ -Konzentration und Kolloidäquivalent	91
„ 119. Kolloide Kieselsäure in Mineralien (68)	94
„ 119a. Feinste Hohlräume in Zeolithen usw.	95

b) Kolloide Zinnsäure.

„ 120. Das Hydrosol der Zinnsäure (69)	98
„ 121. a- und b-Zinnsäure (70)	100
„ 122. Mecklenburgs Theorie der Zinnsäuremodifikationen (71)	102
„ 123. Einfluß der Teilchenabstände auf die Peptisierbarkeit der Gele (72)	104
„ 125. Chemische Theorien der Zinnsäuremodifikationen	106
„ 125. Einfluß der Menge des Peptisationsmittels auf die Eigenschaften der Zinnsäurehydrosole (Alkali-peptisation) (73)	109
„ 126. Metazinnsäure (74)	115
„ 127. Säurepeptisation der Zinnsäure (75)	116
„ 128. Unterschiede zwischen Alkali- und Säurepeptisation (75a)	118
„ 129. Das Gel der Zinnsäure (77)	119
„ 130. Rückblick (78)	119
„ 131. <i>Cassius</i> scher Purpur (79)	120
„ 132. Analoga des <i>Cassius</i> schen Purpurs (79a)	124

c) Kolloide Titansäure, kolloides Zirkoniumoxyd, Thoriumoxyd.

„ 133. Kolloides Zirkoniumoxyd (81)	125
„ 134. Kolloides Thoriumoxyd (82)	126
„ 135. Peptide (83)	128

d) Kolloides Eisenoxyd.

„ 136. Zusammensetzung der Primärteilchen im kolloiden Eisenoxyd	130
„ 137. Die Mizelle der Eisenoxydhydrosole	131
„ 138. Reaktionen des kolloiden Eisenoxyds (84)	133
„ 139. Leitfähigkeit und osmotischer Druck des kolloiden Eisenoxyds (85)	136
„ 140. Magneto-optische Untersuchungen (87)	138
„ 141. <i>Grimaux</i> 's kolloides Eisenoxyd (88)	140

e) Kolloides Aluminium- und Chromoxyd.		Seite
Kap. 142.	Kolloides Aluminiumoxyd (90)	140
„ 143.	Kolloides Chromoxyd (91)	143

f) Andere kolloide Oxyde.

„ 144.	Kolloide Wolfram- und Molybdänsäure (92)	144
„ 145.	Kolloides Wolframblau und Molybdänblau (93)	145
„ 146.	Kolloides Vanadinpentoxyd (94)	146
„ 147.	Verschiedene kolloide Oxyde (94a)	150

IV. Kolloide Sulfide.

„ 148.	Kolloides Arsensulfid (95)	152
„ 149.	Andere Sulfidhydrosole (96)	154

V. Kolloide Salze.

„ 150.	Kolloides Halogensilber (97)	156
„ 151.	Die Photohaloide (98)	159
„ 152.	Kolloide Ferrocyanide (99)	160
	a) Kolloides Berlinerblau	160
	b) Kolloides Ferrocyan kupfer	164
„ 153.	Sonstige kolloide Salze (100)	164

B. Organische Kolloide.

I. Organische Salze.

a) Seifen (Einleitung).

„ 154.	Änderungen der Eigenschaften von Salzen höherer Fettsäuren in Abhängigkeit von deren Molekulargewicht	167
	α) Seifenlösungen	169
„ 155.	Zerteilungszustand und elektrische Eigenschaften der Seifenlösungen	169
„ 156.	Material und Struktur der Kolloidteilchen in wässrigen Lösungen reiner Seifen.	171
„ 157.	Schaumbildung und Waschwirkung von Seifenlösungen	174
	β) Seifengele	176
„ 158.	Strukturen der Seifengele.	176
„ 158a.	Krafft's Krystallisationsgesetz reiner Natronseifen.	177

b) Farbstoffe.

„ 159.	Übersicht der Untersuchungen.	180
„ 160.	Ultramikroskopie und Dialyse der Farbstoffe	182
„ 161.	Zusammensetzung und Kolloidcharakter der Farbstoffe	183
„ 162.	Löslichkeit der Farbstoffe.	184
„ 163.	Zusammensetzung und Eigenschaften einiger Disazofarbstoffe.	184
„ 164.	Osmotischer Druck und Leitfähigkeitsmessungen von Disazofarbstoffen	186
„ 165.	Kolloidfällung der Farbstoffe (107)	188
„ 166.	Schutzwirkungen bei Farbstoffen (110)	191
„ 167.	Färberei.	192
„ 168.	Kapillaranalyse (112)	198

II. Eiweißkörper von H. Handovsky, Göttingen.

	1. Einteilung.	Seite
Kap. 169.	Chemische Grundlagen (113)	201
„ 170.	Empirische Einteilung	204
	2. Reindarstellung.	
„ 171.	Trennung der natürlichen Gemische	205
„ 172.	Reinigung der einzelnen Fraktionen	207
„ 173.	Identifizierung der gereinigten Eiweißkörper	208
	3. Allgemeine Strukturlehre der Eiweißkörper.	
a)	Molekular- und Mizellargewicht	211
Kap. 174.	Die Bausteinanalyse als Anhaltspunkt zur Abschätzung des Mizellargewichtes	211
„ 175.	Bestimmung des Micellargewichts durch den osmotischen Druck (116)	212
„ 176.	Mizellargewichtsbestimmung mittels Ultrazentrifuge	215
b)	Die Anordnung der Bausteine in den Eiweißmizellen	216
Kap. 177.	Polarimetrische Untersuchungen	216
„ 178.	Fermentative Spaltungen	217
„ 179.	Elektrochemische Untersuchungen (118, 119)	217
„ 180.	Physikalische Unterschiede elektrisch geladener und ungeladener Eiweißteilchen	222
„ 181.	Stabilität der Eiweißsole (120—124)	223
	4. Spezielle Beispiele.	
a)	Gelatine	227
Kap. 182.	Darstellung und Eigenschaften der Gelatine (126)	228
„ 183.	Quellung (128)	229
b)	Hämoglobin	234
Kap. 184.	Vorkommen und Eigenschaften (130—132)	234
c)	Casein	236
Kap. 185.	Vorkommen in der Milch	236
„ 186.	Eigenschaften (133—134)	237

A. Anorganische Kolloide.

I. Kolloide Metalle.

Allgemeine Eigenschaften. Zunächst sollen nur reine, d. h. schutz-
kolloidfreie Metalle behandelt werden. Sie treten häufig in submikro-
skopischer Form und in den verschiedensten Farben auf und sind zur ultramikro-
skopischen Sichtbarmachung ganz besonders geeignete Objekte. Trotz
dieser Eigenschaft gelingt es aber bei Anwendung geeigneter Vorsichtsmaß-
regeln, sie in nahezu optisch homogener Form zu erhalten, so daß selbst im
Ultramikroskop unter Umständen kaum ein schwacher Lichtkegel bemerkbar
wird.

Reine Metall-
kolloide.

Sie sind nie in hohen Konzentrationen zu erhalten, meist nur unter 0,1 Proz.
Beim Versuch, sie zu konzentrieren, sei es durch Eindampfen, sei es durch
Ultrafiltration, koagulieren sie stets bei genügender Annäherung der Einzel-
teilchen; ebenso meist bei Behandlung mit Elektrolyten aller Art. Ihr wesent-
liches, charakteristisches Merkmal ist demnach das Streben nach Teilchen-
vereinigung, und tatsächlich kann die Herstellung eines Metallkolloids aus
einer Metallsalzlösung als ein in den Anfangsstadien unterbrochener Konden-
sationsprozeß angesehen werden¹.

Teilchen-
vereinigung.

Wie im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, sind als Ursache des Koagu-
lationsbestrebens Anziehungskräfte von kleiner Attraktionssphäre² erkannt
worden, deren Wirkung bei reinen Metallkolloiden durch die elektrische Ladung
der Teilchen kompensiert wird.

Die Ladung ist meist negativ und kann unter Umständen einen so voll-
ständigen Schutz verleihen, daß reine kolloide Goldlösungen z. B. jahrelang
unverändert haltbar bleiben, vorausgesetzt, daß man alle Einflüsse, die koagu-
lierend wirken, fernhält. Solche Metallkolloide werden zu unrecht als instabil
bezeichnet, denn sie sind in der Tat haltbarer als die sog. stabilen Kolloide
wie Eiweiß, Gelatinelösungen u. dgl., die unter gleichen Umständen auf-
bewahrt, schon wegen der Hydrolyse öfters einer Zersetzung unterliegen. Ent-
läßt man die Teilchen aber auf irgendeine Weise, z. B. durch Elektrolytzusatz,
dann tritt sofort Koagulation ein.

Es gibt aber Mittel, auch der Elektrolytkoagulation wirksam entgegen-
zutreten: Hinzufügen von reversiblen Kolloiden, Schutzkolloiden, die oft

¹ R. Zsigmondy: Zur Erkenntnis der Kolloide 1905, S. 141.

² Vergl. Kap. 52—55.

in minimaler Menge die Koagulation verhindern (vgl. I, Kap. 79 u. 80, S. 227¹).

Bedeutung
der kolloiden
Metalle.

Die Metallkolloide haben, wie wenige andere, zur Förderung der Kolloidwissenschaften beigetragen. Dies geht nicht nur aus den schon angeführten Beispielen hervor: hat doch *Bredig*² in einer eingehenden Arbeit die Analogie dargetan, welche zwischen kolloiden Metallen und den Fermenten besteht. Nicht minder haben sie zu einer Reihe von anderen Fortschritten geführt, und eine Untersuchung von kolloidem Golde hat den Anstoß zur Ausbildung der Ultramikroskopie gegeben.

An die Untersuchung von Metallkolloiden knüpfen sich die Arbeiten von *Svedberg*³ über die *Brownsche* Bewegung, die zu einem neuen Beweis der kinetischen Theorie geführt haben. Mit kolloidem Gold wurden Untersuchungen ausgeführt, die zu einer Bestätigung der von *Smoluchowskischen* Koagulationstheorie führten (Kap. 54). Anknüpfend an die gegenseitige Fällung von kolloiden Metallen und positiven Hydrosolen hat *Biltz*⁴ gezeigt, daß derartige Vorgänge nicht durch die Annahme einfacher Salzbildung erklärt werden können, und allgemein, daß bei Kolloidfällungen wie auch bei der Färberei neben chemischen Reaktionen noch besondere, der fein zerteilten Materie eigentümliche Reaktionen in Betracht zu ziehen sind.

Für die Theorie der kolloiden Gemenge oder Mischungen (Kolloidverbindungen) hat der *Cassiusche* Purpur und dessen Synthese aus dem kolloiden Golde Bedeutung gewonnen. Die nähere Betrachtung der Peptisation des Purpurs und seiner Reaktionen macht eine einseitige, nur chemische Auffassung der Peptisationserscheinungen und verwandter Vorgänge undurchführbar.

Mancherlei Erscheinungen bei der Photographie finden, wie *Lüppo-Cramer*⁵ gezeigt hat, ihre einfachste Erklärung in dem Verhalten der Metallkolloide, und auch die Photochloride *Carey Leas*⁶ sind nach *R. Lorenz*⁷ und *Lüppo-Cramer* nicht als Subchloride, sondern als Adsorptionsverbindungen aufzufassen (Kap. 30 u. 30 a).

Darstellung. Reine Metallhydrosole werden hergestellt entweder durch Reduktion von sehr verdünnten Metallsalzlösungen oder durch elektrische Zerstäubung (*Bredig*, *The Svedberg*) oder durch Lichtreaktionen⁸.

Geschützte Metallkolloide. Als kolloide Metalle werden auch häufig die metallreichen Kolloidverbände von Schutzkolloiden mit Metallen bezeichnet. Sie sollen erst später behandelt werden, aber schon hier sei er-

¹ I bedeutet stets: Allgemeiner Teil der V. Auflage.

² *G. Bredig*: Anorganische Fermente. Leipzig 1901.

³ *The Svedberg*: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Upsala 1907, S. 125 bis 160.

⁴ *W. Biltz*: Ber. 37, 1095 bis 1116 (1904).

⁵ *Lüppo-Cramer*: Kolloidchemie und Photographie. Dresden 1908.

⁶ *M. Carey Lea* übersetzt von *Lüppo-Cramer*: Kolloides Silber und die Photohaloide. Dresden 1908.

⁷ Vgl. *Richard Lorenz* und *Wilh. Eitel*: Über Pyrosole unter Berücksichtigung des latenten photographischen Bildes. Bd. IV von *Zsigmondys* Sammlung: Kolloidforschung in Einzeldarstellungen.

⁸ *The Svedberg*: Ber. 42, 4375 bis 4377 (1909); Koll.-Zeitschr. 6, 129 bis 136 (1910).

wähnt, daß auch sie Interesse verdienen und ebenfalls schon praktische Anwendung gefunden haben. Im allgemeinen handelt es sich um kolloide Gemenge, Analoge des *Cassiusschen* Goldpurpurs.

Einen Übergang dazu bildet z. B. *Leas* kolloides Silber, dessen Entdeckung seinerzeit allgemeines Aufsehen erregt hat; ferner gehören hierher die Metallkolloide, welche *Paal*¹ hergestellt hat, und die mancherlei interessante Eigenschaften aufweisen, unter denen die katalytischen Wirkungen bei Reduktionsprozessen mittels Wasserstoff besonders hervorzuheben sind (Darstellung der Bernsteinsäure aus Fumarsäure, der Stearinsäure aus Ölsäure)².

Von praktischen Anwendungen der Metallkolloide sei noch erwähnt die Herstellung der Kolloidlampen nach *Kuñels* Verfahren.

Fabrikmäßig werden geschützte Metallkolloide erzeugt und zu medizinischen Zwecken verwendet, über deren Wirkung und Bedeutung aber zur Zeit noch Meinungsverschiedenheiten herrschen.

Die kolloiden Metalle haben sich — soweit sie bisher darauf untersucht sind — nach der *Debye-Scherrerschen* Methode geprüft, als krystallinisch erwiesen.

1. Reine Metallkolloide.

81a³. Bildungsbedingungen kolloider Metalle. (III. Aufl. Kap. 39.)

Zwei schon lange erkannte Bedingungen für die Bildung schutzkolloidfreier Metallsole und im allgemeinen feinteiliger irreversibler Hydrosole durch chemische Reaktionen sind die folgenden.

1. Der durch chemische Reaktion gebildete Körper muß in der Flüssigkeit, in der er entsteht, praktisch unlöslich sein⁴;

2. das Reaktionsgemisch muß weitgehend verdünnt sein⁵; je größer die Verdünnung, um so feinteiliger wird das Hydrosol⁶.

Diese Bedingungen reichen aber lange nicht aus, um den Zerteilungsgrad auch nur annähernd zu bestimmen; er hängt im höchsten Maße auch von anderen Einflüssen ab.

So kann man das praktisch unlösliche Gold auch bei vollkommen bestimmter gleicher Konzentration in den verschiedensten Zerteilungsgraden erhalten, je nach dem Reduktionsmittel, mit welchem das Goldsalz reduziert wird, und, selbst bei bestimmtem Reduktionsmittel und bestimmter Konzentration, in sehr verschiedenen Teilchengrößen und -zahlen je nach Anwesenheit von Spuren vorhandener Fremdstoffe.

Einfluß der
Reduktions-
mittel und
Fremdstoffe.

¹ *C. Paal* und *C. Amberger*: Ber. 37, 124 bis 139 (1904); 38, 1398 bis 1405 (1905); 40, 1392 bis 1404 (1907).

² Vgl. die Monographien von *W. Hückel* und *A. de Gregorio Rocasolano* der in der Anm. 7, S. 2. erwähnten Sammlung.

³ Aus Zweckmäßigkeitsgründen erfolgt die Nummerierung der Kapitel im Anschluß an das letzte Kapitel des ersten Bandes.

⁴ Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 170 u. 171.

⁵ ib. S. 136.

⁶ ib. S. 173, eingehender von *W. Biltz*, v. *Weimarn* u. a. begründet.

Da diese Verhältnisse allgemeinere Bedeutung für die Gewinnung irreversibler Hydrosole besitzen, so soll hier näher darauf eingegangen werden.

Die Entstehungsbedingungen bei der Darstellung irreversibler kolloider Lösungen sind ganz ähnliche wie bei der Krystallisation und der Entglasung. Hier wie dort kommt es auf die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Wachstumszentren und auf die Geschwindigkeit an, mit der dieselben heranwachsen. *Tammann*¹ hat die für die Krystallisation im Einstoffsystem geltenden Gesichtspunkte ausführlich dargelegt; dieselbe Betrachtungsweise hat sich mit Erfolg auf die Vorgänge bei der Rubinglasbildung² und auch auf die Darstellung der Hydrosole übertragen lassen³.

Ohne auf die Komplikationen, welche bei den Vorgängen der Solbildung eintreten können, zu sehr einzugehen, möchte Verf. in Folgendem die Aufmerksamkeit auf die wesentlichsten Gesichtspunkte lenken, die hier in Betracht kommen.

Zunächst sei erwähnt, daß ohne Anwesenheit von Wachstumszentren keine Reduktion eintritt. Keime müssen entweder spontan gebildet oder den Reduktionsgemischen hinzugefügt werden.

Spontane.
Keimbildung.

Bei Anwendung kräftiger Reduktionsmittel wird die spontane Keimbildung erzwungen; bei schwächeren bleibt die Bildung der Wachstumszentren zuweilen aus, und in solchen Fällen wird überhaupt kein Metall reduziert. Fügt man aber Keime hinzu, so wird die Reaktion ausgelöst, und die Reduktion erfolgt um so rascher, je mehr Keime hinzugefügt werden. Bilden sich bei der Reduktion von selbst Keime, so wird das Sol um so feinteiliger, je mehr Amikronen sich im ganzen gebildet haben; denn dann verteilt sich das gesamte vorhandene Metall auf eine sehr große Anzahl von Teilchen.

Welche enormen Unterschiede in der Größenordnung der Teilchenzahlen bei verschiedenen Reduktionsmitteln vorkommen, ist in früheren Auflagen dieses Buches ausführlich gezeigt worden.

Mit Formol hatten sich unter sonst gleichen Verhältnissen tausendmal soviel, mit Phosphor sogar vierundzwanzigtausendmal soviel Goldteilchen gebildet wie mit Hydroxylamin. Da die Gesamtmasse M des Goldes sich auf Z Teilchen verteilt, so wird die Masse der Einzelteilchen $\frac{M}{Z}$ in den ersten zwei Fällen viel kleiner als im letzten.

Man erkennt den enormen Einfluß der spontanen Keimbildung auf die Qualität der Hydrosole; aber diese allein ist nicht ausschließlich maßgebend. Auch das Teilchenwachstum ist von Einfluß auf die Qualität der Hydrosole.

Keimbildung
und Wachstum
verlaufen
getrennt

Bei der Rubinglasbildung kann spontane Keimbildung vom Wachstum zeitlich getrennt werden; erstere liegt bei tieferen Temperaturen, letzteres wird bei höheren merklich. Erst wenn das Glas erweicht, setzt das schnelle

¹ *G. Tammann*: Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 441 (1898); Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 532 (1904); Lehrbuch der Metallographie, Kap. 9.

² Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 131.

³ ib. S. 170 und Zeitschr. f. physikal. Chemie **56**, 65 (1906).

Wachstum der gebildeten Keime ein, und es ist verständlich, daß die Metallteilchen, da alle in einem bestimmten Glasstück sich unter gleichen Bedingungen befinden, auch zu gleicher Größe heranwachsen werden. Die Größe der entstandenen Goldteilchen ist abhängig von der Menge des reduzierten Goldes und der Teilchenzahl pro Volumeinheit.

Etwas Ähnliches, nämlich Wachstum für sich allein, erreicht man in wässriger Lösung, wenn man zu Reduktionsgemischen, in denen die spontane Keimbildung unterdrückt ist, Keime hinzufügt.

Meist verlaufen aber spontane Keimbildung und Wachstum nebeneinander, es wird also das vorher krystalloid gelöste Metall gleichzeitig sowohl zur Keimbildung wie zum Wachstum verbraucht.

Keimbildung
und Wachstum
verlaufen
nebeneinander

In solchen Fällen kommt es auf das Verhältnis der Geschwindigkeit, mit der die Keime gebildet werden, zu der Geschwindigkeit, mit der sie heranwachsen, an.

Wie in früheren Auflagen dieses Buches gezeigt wurde, und auch in der Monographie von *Zsigmondy* und *Thiessen*¹ mitgeteilt ist, muß man zwei verschiedene Ursachen für die Verzögerung eines Reduktionsprozesses unterscheiden, die zu einem ganz verschiedenen Endergebnis führen: Verlangsamung der spontanen Keimbildung, welche zu einem groben Hydrosol, und Verzögerung der Wachstumsgeschwindigkeit, die zu einem feinteiligen Hydrosol führt.

Verzögerung
der Reduktion.

Daselbst werden auch die Verhältnisse diskutiert, die zu groben und feinen, wie zu gleichteiligen und ungleichteiligen Hydrosolen führen. In der Monographie sind außerdem in den Kapiteln 9 bis 16 viele Beweise für die Richtigkeit und Fruchtbarkeit dieser Anschauung erbracht. Ferner findet man daselbst Experimentelles und Theoretisches über spontane Keimbildung und über die Reduktionsgeschwindigkeit bei der Herstellung von Gold nach der Formolmethode.

Von Interesse ist auch die Größe der kleinsten Teilchen, welche als Keime noch auslösend wirken. *Reitstötter* fand als kleinste wachstumsfähige Keime in Goldlösungen Partikeln von 2—3 $m\mu$ Durchmesser². *Thiessen*³ zeigte in einer Untersuchung über den zeitlichen Verlauf der spontanen Keimbildung, daß anscheinend Goldkryställchen von rund 1 $m\mu$ noch als Keime wirken können.

Kleinste
Keime.

81 b. Herstellung kolloider Metalle durch elektrische Zerstäubung.

Bei hoher elektrischer Belastung feiner Drähte oder Bänder aus Metall zerstäuben diese. Auf benachbarten Flächen oder auch in Flüssigkeiten entstehen feine Metallzerteilungen, die teilweise kolloide Dimensionen haben können⁴.

¹ *Zsigmondy* und *Thiessen*: Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Bd. 1.

² 1 $m\mu$ ist die neue Schreibweise für $1 \mu\mu = 1 \cdot 10^{-7}$ cm.

³ *Thiessen*: Ztschr. phys. Chem. 1921.

⁴ Vgl. *Faraday*: Philos. Trans. 147 152 (1857); *The Svedberg*: Koll.-Zeitschr. 24, 1 (1919); *Fürth*: Koll.-Zeitschr. 34, 224 bis 227 (1924) und *Zsigmondy* und *Thiessen*: Das kolloide Gold, Kap. 3.

Wesentlich wichtiger als dieses Verfahren ist die Zerstäubung von Metallen im elektrischen Lichtbogen¹. Wird innerhalb einer Flüssigkeit zwischen zwei Metalldrähten ein Lichtbogen erzeugt, so gehen von diesem aus Wolken feinzerteilten Metalles in die Flüssigkeit. Bei Verwendung von Gleichstrom gelangt man zu ziemlich ungleichteiligen Solen, besonders, wenn man die Zerstäubung in reinstem Wasser vornimmt. Zusatz von sehr geringen Mengen Alkali oder auch von Chloriden, Bromiden und Jodiden² (vgl. Kap. 82) läßt jedoch bei der Zerstäubung von Gold relativ feinteilige stabile Hydrosolen entstehen. Ein ähnlicher Einfluß von Alkali auf den Zerteilungsgrad des entstehenden Systems ist auch beim Silber und Platin bekannt.

The Svedberg verwendet zur Zerstäubung an Stelle von Gleichstrom hochfrequente Wechselströme³. Dadurch wurde nicht nur die Qualität des gewonnenen Hydrosols verbessert, sondern es gelang ihm auch, in organischen Lösungsmitteln selbst unedle Metalle zu relativ reinen Organosolen zu zerstäuben.

Die Zerteilung von Metallen im Lichtbogen innerhalb einer Flüssigkeit hat anscheinend verschiedene Ursachen. Einmal wird vermutlich das an den Fußpunkten des Lichtbogens geschmolzene Metall unter dem Einfluß elektrostatischer Kräfte, vielleicht auch durch auftretende Gase in die Flüssigkeit geschleudert. Ein anderer Teil des Metalles, der im Lichtbogen verdampft, wird durch die Flüssigkeit zu mehr oder weniger feinen Partikeln kondensiert. Es ist auch damit zu rechnen, daß anwesende elektrolytartige Beimengungen bei der Zerstäubung mitwirken. Z. B. ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß bei Anwesenheit von Chlorionen das anodisch abgeschiedene Chlor Gold löst, und daß durch Reduktion der Lösung der so entstandenen Goldverbindungen in der Nachbarschaft der Kathode kolloides Gold entsteht. Im übrigen ist jedoch der Mechanismus der Zerstäubung, zu dessen Aufklärung *Svedberg* und *C. Benedicks*⁴ beitrugen, noch keineswegs völlig aufgeklärt. Über den Einfluß, den gewisse anwesende Anionen, z. B. Hydroxylionen, oder Chlorionen, Brom- und Jodionen auf den Zerteilungsgrad und die Stabilität der durch Zerstäubung hergestellten Hydrosolen haben können und auf den wahrscheinlichen Mechanismus ihrer Wirkung wird weiter unten eingegangen.

82. Ursachen der elektrischen Ladung der Teilchen in Metallhydrosolen.

Die Wanderung der Teilchen von Metallhydrosolen in einem elektrischen Potentialgefälle von hinreichendem Gradienten beweist ihre elektrische Ladung⁵. Die elektrische Neutralität des gesamten Systems führte zu der Auffassung einer Kompensierung dieser Ladung und damit zu der Vorstellung

¹ *Bredig*: Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 950 bis 954; s. *Zsigmondy* und *Thiessen*: Das kolloide Gold, Kap. 3.

² *Beans* und *Eastlack*: Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2667 (1915); *Shear*: Diss. Columbia-Univers. New-York 1925; vgl. auch *Wo. Pauli*: Koll.-Zeitschr. 34, 198 bis 201 (1924).

³ *The Svedberg*: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Upsala 1907.

⁴ *C. Benedicks*: Koll.-Zeitschr. XI, Heft 6, 263 bis 268 (1912).

⁵ Vgl. *Zsigmondy*: Kolloidchemie V. Aufl., I. Teil, Kap. 46 bis 48.

einer elektrischen Doppelschicht. Diese umgibt die kolloiden Partikel derart, daß Ladungsträger bestimmten Vorzeichens an dem Teilchen unmittelbar haften, während Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens in der Nachbarschaft des Teilchens dieses als Schwarm rings umgeben. Die bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß die äußere Belegung der Doppelschicht, d. h. die Ladungen, die die Teilchenladung kompensieren, nicht an einen festen Platz gebunden sind, sondern eine gewisse Beweglichkeit besitzen (diffuse Doppelschicht)¹.

Es wurde gezeigt, daß die Aufladung der Teilchen von Hydrosolen vorwiegend auf Ionen zurückzuführen ist², die an den Kolloidteilchen haften und mit diesen mehr oder weniger fest vereinigt sind³. Von diesen abdissoziierte Ionen entgegengesetzten Vorzeichens bilden die äußere Belegung der diffusen elektrischen Doppelschicht und bewirken die Kompensierung der Teilchenladung. Die Verfolgung dieser Vorstellungen führte zu dem experimentell eingehend begründeten, äußerst fruchtbaren Begriff der Mizelle⁴.

Die Mizellen einer Reihe kolloider Lösungen wurden bereits eingehender untersucht, u. a. die der kolloiden Zinnsäure und kolloider Eisenoxyde. In diesen Fällen wird die Aufladung der kolloiden Partikeln bewirkt durch Ionen, die Bestandteile des Teilchens selbst, d. h. des Kernes der Mizelle, enthalten. So treten z. B. in kolloiden Zinnsäuren Dissoziationsprodukte von Stannaten, in kolloiden Eisenoxyden solche von basischen Salzen (Ferrisalze) als aufladende Ionen in Erscheinung. Auch bei kolloiden Sulfiden und kolloid zerteilten Salzen wird die Aufladung durch Körper bewirkt, die entweder mit dem Mizellinneren gemeinsame Bestandteile enthalten oder sogar Bestandteile des Kernes darstellen⁵.

Die Mizellen kolloider Metallzerteilungen sind im allgemeinen bislang weniger genau untersucht worden, wenn man vom kolloiden Golde absieht.

Als mögliche Ursachen für die elektrische Ladung der Teilchen in Metallhydrosolen kommen prinzipiell in Betracht: Aufladung durch Elektronen oder durch Ionen.

Die Rolle, die hier die Abgabe oder Aufnahme von Elektronen spielt, ist mangels experimenteller Bearbeitung bisher kaum geklärt. Von einer Behandlung dieser Art von Aufladung soll daher so lange abgesehen werden, bis zum mindesten brauchbare experimentelle Grundlagen vorhanden sind.

Als Aufladung durch Elektronen könnte indes folgender Fall angesehen werden: Unedle Metalle, die eine hohe Lösungstension haben, können grundsätzlich durch Abgabe von Ionen Ladungen erhalten⁶. Doch dürfte dieser Vorgang zurücktreten hinter der chemischen Veränderung, die solche Teilchen aus unedlem Material durch Reaktion mit der Umgebung erleiden. Im Zer-

¹ Vgl. V. Aufl., I. Teil, Kap. 51a; vgl. auch Wiegner: Koll.-Zeitschr. **36**, 343 ff. (1925).

² Vgl. V. Aufl., I. Teil, Kap. 58 bis 59.

³ Vgl. Thiessen: Koll.-Zeitschr. 1927.

⁴ V. Aufl., I. Teil, Kap. 58 bis 65.

⁵ V. Aufl., I. Teil, Kap. 69.

⁶ Vgl. Billitzer: Z. El. Ch. **8**, 638 (1902); Z. ph. Ch. **45**, 307 (1903).

teilungsmittel sind gewöhnlich von der Darstellung her eine Reihe von Beimengungen enthalten; andere werden aus der Atmosphäre aufgenommen. Mit derartigen Körpern können Teilchen aus reaktionsfähigem Material Verbindungen eingehen, die den Ladungszustand maßgebend beeinflussen können. Erinnerung sei hier nur an die Oxydation kolloider Zerteilungen von Kupfer oder Silber in Wasser und an die Beobachtung, daß in kolloiden Silberlösungen fast immer Silberverbindungen nachweisbar sind.

Vielfach geht die Darstellung des kolloiden Metalles über eine Reihe von kristalloiden, dissoziierenden Zwischenstufen. Derartige Vorgänge müssen besonders bei Reduktionsmethoden berücksichtigt werden. Hier verläuft die Reduktion gelegentlich unvollständig. Die auf diese Weise neben dem Metall entstandenen Oxydationsstufen können entweder von vornherein ionisiert sein oder unter dem Einfluß der Umgebung sich zu dissoziierten Verbindungen umwandeln. In solchen Fällen liegt es nahe, den Grund für die Aufladung der Teilchen Ionen von Verbindungen des betreffenden Teilchenmaterials zuzuschreiben, die an der Oberfläche der Ultramikronen haften. Dieser Fall scheint in der Regel vorzuliegen u. a. bei Silberhydrosolen¹, bei wässrigen kolloiden Platinzerteilungen, und auch bei unvollständig reduzierten Goldhydrosolen.

Indessen ist diese Vorstellung keineswegs allgemeingültig. Bei völlig ausreduzierten Goldhydrosolen, die nach dem Formolverfahren² hergestellt wurden, konnten keinerlei Verbindungen des Goldes gefunden werden³. Somit kommen in solchen Fällen auch als aufladende Ionen irgendwelche Goldverbindungen nicht in Betracht. *Pauli*⁴ glaubt dennoch, einer in Ionen dissoziierten komplexen Verbindung, die beim Erhitzen in Gold und Wasser zerfällt, die Ladung der Goldteilchen zuschreiben zu müssen⁵. Ein direkter Nachweis dieses Komplexes ist ihm bislang nicht gelungen. Als wesentliches Argument sieht er jedoch den Befund an, daß bei weitgetriebener Dialyse gewisser Goldhydrosole das ursprünglich schwach alkalisch reagierende System seine Wasserstoffionenkonzentration nach der sauren Seite hin verschiebt. Diese Erscheinung, die von *Wintgen*⁶ bestätigt wurde, ist jedoch keineswegs beweisend für die Annahme *Paulis*. Sie erklärt sich ebensogut aus der Auffassung, daß Hydroxylionen, die an der Oberfläche metallischer Goldteilchen haften, an der Aufladung wesentlich teilhaben.

Goldverbindungen, die in ausreduzierten, schutzkolloidfreien Goldhydrosolen die Ladung verursachen, sind also effektiv nicht nachgewiesen. Im Zerteilungsmittel sind jedoch eine Reihe von Anionen vorhanden. Durch Adsorption von solchen, insbesondere von Carbonat- und vor allem wohl von Hydroxylionen⁷, kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die Ladung der Gold-

¹ *Kohlschütter*: Z. El. Chem. **14**, 49 (1908). *Treadwell Acta. Helv. Chem. **6**, 513.*

² Vgl. V. Aufl. Kap. 83, I.

³ Vgl. *Zsigmondy und Thiessen*: Das kolloide Gold. Kap. 28.

⁴ *Pauli*: Koll. Z. **34**, 29 (1924).

⁵ Vgl. eine Zusammenfassung von *Thiessen*: Koll.-Zeitschr. 1927.

⁶ *Wintgen*: Referat in der Zeitschr. f. angew. Chemie **1926**.

⁷ Vgl. *Zsigmondy-Thiessen*: Das kolloide Gold, Kap. 25.

teilchen in ausreduzierten Goldhydrosolen im wesentlichen zustande¹. Diese Auffassung steht mit dem Befund *Paulis*, daß bei der Dialyse die Wasserstoff-ionenkonzentration gewisser Goldhydrosole ansteigt, nicht im Widerspruch².

Eine besonders eindeutige Bestätigung der wesentlichen Teilnahme von Hydroxylionen an der Aufladung des Goldes gibt eine auf Veranlassung *Coehns*³ durchgeführte Untersuchung. Reinste Goldfolie wurde in reinstes Wasser getaucht, und man maß das elektrokinetische Potential und dessen Veränderung unter dem Einfluß von Neutralsalzen. Man fand dabei, daß nach Vorzeichen und Größe das elektrokinetische Potential das gleiche ist wie das der Teilchen in Goldhydrosolen; ebenso ist die Abnahme des elektrokinetischen Potentials bei Zusatz steigender Elektrolytmengen völlig analog dem Verhalten des kolloiden Goldes bei der Koagulation. Da man eine Verbindung des Edelmetalls Gold mit Wasser beim Eintauchen nicht annehmen kann, bleibt hier nur die Möglichkeit, die Adsorption von Anionen, insbesondere der Hydroxylionen des Wassers, anzunehmen.

Auch in Metallzerteilungen, die durch Zerstäubung im elektrischen Lichtbogen nach dem Verfahren von *Bredig*⁴ hergestellt werden, kann je nach den Versuchsbedingungen die Aufladung der Teilchen auf verschiedenartige Körper zurückgehen. In kolloiden Platinzerteilungen, die durch Zerstäubung gewonnen wurden, sind vielfach, vielleicht immer, Oxydationsstufen des Metalls⁵ vorhanden. Man wird annehmen dürfen, daß hier in Platinverbindungen die wesentliche Ursache der Teilchenladung liegt. Silberhydrosole können in besonders stabiler Zerteilung erhalten werden, wenn die Zerstäubung in schwach alkalischem Wasser geschieht⁶. Hier liegt bei der relativ großen chemischen Reaktionsfähigkeit des Silbers die Annahme nahe, daß Silberverbindungen entstehen und die Aufladung der Teilchen im wesentlichen bedingen. Ähnlich sind Versuche von *Beans* und *Eastlack*⁷ und *Shear*⁸ zu deuten. Hier ergab sich, daß die elektrische Zerstäubung von Gold, die in reinstem Wasser bekanntlich zu wenig stabilen, grobteiligen Hydrosolen führt, in Gegenwart geringer Mengen von Cl' , Br' und J' feinteilige, relativ stabile Zerteilungen ergibt. Als nächstliegende Erklärung ist in diesen Fällen wohl anzunehmen, daß Elektrolysenprodukte mit dem Gold Verbindungen eingehen, die eine Aufladung

¹ Die Beteiligung von Hydroxylionen an der Ladung von Goldteilchen wurde von *Zsigmondy* bereits 1916 (Nachrichten der K. Ges. d. Wiss., Göttingen, Math.-phys. Kl. 1916, S. 14) als wahrscheinlich bezeichnet. Die Behauptung *Paulis*, nach der *Zsigmondy* erst „allerneuestens“ auf Grund der Beobachtungen *Paulis* [Koll.-Zeitschr. 39, 195f. (1926)] die Aufnahme von Hydroxylionen durch kolloide Goldteilchen als möglich bezeichnet, beruht demnach auf einem sachlichen Irrtum *Paulis*.

² Vgl. *Zsigmondy-Thiessen*: Das kolloide Gold, Kap. 25 und *Thiessen*, Österr. Chemikerzeitung 29, 133 (1926).

³ *Schafmeister*: Diss. Göttingen 1926; vgl. auch *Thiessen*: Koll.-Zeitschr. 1927.

⁴ *Bredig*: Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 950 bis 954, und *Zsigmondy-Thiessen*: Das kolloide Gold, Kap. 3.

⁵ Vgl. z. B. *Rocasolano*: Nachr. der Göttinger Akademie d. Wiss. Math.-phys. Kl. 1924.

⁶ Vgl. *Pauli*: Koll.-Zeitschr. 39, 198 bis 201 (1926).

⁷ *Beans* und *Eastlack*: Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 2667 (1915).

⁸ *M. J. Shear*: Diss. d. Columbia-Universität New York 1925.

der von den Elektroden abgesprengten oder durch Kondensation aus dem Lichtbogen entstandenen Teilchen bedingen und so deren Vereinigung zu größeren Partikeln erschweren. Bekanntlich bewirkt jedoch auch der Zusatz sehr geringer Mengen von Alkali zum Zerteilungsmittel bei der elektrischen Zerstäubung von Gold eine Verfeinerung der Systeme gegenüber der Zerstäubung in reinem Wasser. Es liegt nahe, anzunehmen, daß hier Hydroxylionen aufladend wirken und die gleiche Rolle spielen wie in den von *Beans* u. *Eastlack* und *Shear* untersuchten Systemen sekundär entstandene Goldverbindungen.

Bei den einzelnen Vertretern der kolloiden Metalle können die aufladenden Ionen, die den Teilchen die Ladung erteilen, je nach den Versuchsbedingungen verschiedene sein. Daher ist es nicht möglich, Erfahrungen an einem bestimmten Fall zu verallgemeinern, sondern jedes System muß unter Berücksichtigung seiner Eigenart in seinen speziellen Eigenschaften betrachtet werden. Einer großen Mannigfaltigkeit im einzelnen steht jedoch ein einheitliches Prinzip gegenüber. Denn im allgemeinen stellen sich die Partikeln kolloidaler Metallzerteilungen als normale Mizellen dar, in denen an einen Kern aufladende Ionen angelagert sind, deren Ladungen durch einen Schwarm entgegengesetzt geladener Ionen in der Umgebung des Teilchens kompensiert sind.

a) Kolloides Gold.

83. Darstellung des kolloiden Goldes.

Schon lange kennt man Beispiele für kolloide Lösungen metallischen Goldes. Seit *Kunkels* Zeiten (1679) ist das Goldrubinglas bekannt¹, seit *Andreas Cassius* (1685) der *Cassiussche* Goldpurpur. In beiden Präparaten ist metallisches Gold in kolloider Form enthalten, wenn auch erst sehr viel später die wahre Natur der betreffenden Färbungen einwandfrei bewiesen worden ist.

Annähernd reine Goldhydrosole sind zuerst von *Faraday*² im Jahre 1857 hergestellt worden. Wenn derselbe auch ihre Zugehörigkeit zu den übrigen Hydrosolen nicht erkannt hat und auch nicht erkennen konnte, da der Begriff „kolloide Lösung“ erst einige Jahre später von *Graham* geschaffen worden ist, so ist *Faradays* Arbeit doch so gründlich, daß sie kurz besprochen werden muß.

Faradays Gold-
sols.

Faraday versetzte verdünnte Goldchloridlösungen mit Lösungen von Phosphor in Äther oder Schwefelkohlenstoff. Er erhielt dabei zuweilen purpurrote, zuweilen violette oder blaue, mehr oder weniger getrübbte Flüssigkeiten, die ihren Goldgehalt meist leicht absetzten, mitunter aber mehrere Monate haltbar waren. Diesen Flüssigkeiten und insbesondere dem sich in ihnen bildenden Bodensatz wandte *Faraday* sein Augenmerk zu. Er erbrachte den qualitativen Nachweis, daß die roten und blauen Färbungen von metallischem Golde und nicht von Goldverbindungen herrühren. Eine quantitative Analyse des Niederschlags hat er jedoch nicht ausgeführt. Er prüfte ferner

¹ Schon früher von *Libavius* und *Neri* erwähnt.

² *Faraday*: Phil. Transact. 1857, S. 154.

seine Goldflüssigkeiten mit Hilfe gesammelten Sonnenlichts und fand, daß sie alle mehr oder weniger diffuse Zerstreuung aufwiesen, zuweilen mit ausgesprochener Farbe des metallischen Goldes, eine Zerstreuung, welche vielen anderen Lösungen, z. B. denjenigen von Kaliumbichromat, abgeht.

Daß *Faraday* in seinen Flüssigkeiten nicht grob mechanische Suspensionen annahm, wie man aus Referaten über seine Arbeit vermuten könnte, geht schon daraus hervor, daß er an einer Stelle die Frage aufwirft, ob nicht der Bodensatz in seinen Flüssigkeiten aus Molekülen des Goldes bestehe; er fand es besonders auffällig, daß der Raum, welchen dieser Bodensatz in der Flüssigkeit einnahm, mehrere hundert- oder tausendmal größer war als derjenige, welchen das Gold in seinem kompakten Zustande einnehmen würde¹.

Verfasser hat, als er sich mit der Frage nach der Natur des *Cassiusschen* Purpurs befaßte, eine neue Methode der Darstellung möglichst reiner hochroter kolloider Goldlösungen ausgearbeitet. Bei dieser Methode², die zu der Herstellung haltbarer und auch bei Siedehitze beständiger kolloider Goldlösungen führte, wurde als Reduktionsmittel Formaldehyd verwendet und eine schwach alkalische, stark verdünnte Goldlösung bei Siedehitze reduziert. Da mit diesen Lösungen die meisten Untersuchungen über Schutzwirkung, Umschlagszahl usw. ausgeführt wurden, so sei die Darstellung derselben hier angeführt.

Verfahren des Verfassers.

1. Verfahren (Formaldehyd Au_F).

120 ccm besonders reines Wasser, welches man durch Destillation von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Anwendung eines Gold- oder Silberkühlers herstellt und in einem Kolben aus Jenaer Gerätéglass auffängt, werden in ein Jenaer Becherglas von 300 bis 500 ccm Inhalt gebracht und zum Kochen erhitzt. Während des Erwärmens fügt man 2,5 ccm einer Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff³ (6 g der Krystalle von AuCl_4H , 4 H_2O in destilliertem Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt) und 3 ccm einer Lösung von reinstem Kaliumcarbonat (0,18 normal) hinzu.

1. Verfahren (mit Formol) Aug.

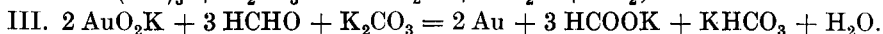
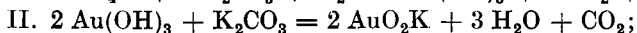
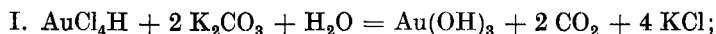
Gleich nach dem Aufkochen fügt man unter lebhaftem Umschwenken der Flüssigkeit (Glasstäbe aus weichem Glas sind zu vermeiden, solche aus Gerätéglass dagegen anwendbar) ziemlich schnell 3 bis 5 ccm einer verdünnten Lösung von Formaldehyd (0,3 ccm käuflichen Formols in 100 ccm H_2O) hinzu und erwartet unter Umrühren den meist nach einigen Sekunden, längstens 1 Minute, erfolgenden Eintritt der Reaktion. Man beobachtet dabei das Auftreten einer hellen, in wenigen Sekunden intensiv hochrot werdenden Farbe, die sich nicht weiter verändert.

¹ Eine eingehende Besprechung von *Faradays* Arbeiten findet sich in *Zsigmondy* und *Thiessen*, Kap. 1 und 2.

² *R. Zsigmondy*: Liebigs Annalen **301**, 30 (1898); Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 711 (1901). *Zsigmondy* u. *Thiessen*: Das kolloide Gold Kap. 5.

³ Krystalle, welche sich nach genügendem Eindampfen einer Lösung von reinem Gold in Königswasser beim Erkalten ausscheiden.

Nach einer Untersuchung von *Naumoff*¹ spielen sich dabei folgende Reaktionen ab:



Die Zulässigkeit der in I. und II. gegebenen Gleichungen wurde durch Ermittlung der beim Kochen entweichenden Kohlensäure geprüft. Nach Zugabe von Formol wurde dann noch die nach III. zu berechnende Kohlensäure bestimmt.

Alle Flüssigkeiten, die zur Herstellung der Goldlösungen dienen, lassen sich unverändert aufbewahren. Hat man sie einmal vorrätig, so wird man bei einiger Übung in einer Stunde leicht 1 bis 2 Liter Goldlösung und mehr herstellen können.

Man erhält auf diese Weise hochrote oder auch purpurrote kolloide Goldlösungen von großer Beständigkeit, deren Teilchen ultramikroskopisch sichtbar gemacht werden können. Die Größe der Ultramikronen liegt meist zwischen 10 und 40 m μ . Die Flüssigkeiten werden aber nur dann untereinander gleichartig, wenn man Wasser von geeigneter Qualität zur Verfügung hat, am besten Wasser, welches durch zweimalige Destillation und Kondensation im Silber- oder Goldkühler erhalten wird. Eine ganz ausführliche Beschreibung der Vorsichtsmaßregeln findet sich bei *Zsigmondy* und *Thiessen*², Kap. 5.

Um sehr feine Zerteilungen mit Formaldehyd herzustellen, muß man das Reduktionsgemisch sehr weitgehend verdünnen, z. B. auf $\frac{1}{100\,000}$ Proz., und nachträglich wieder durch Einkochen konzentrieren. Solche Flüssigkeiten lassen sich auf das 80- bis 100fache durch Einkochen konzentrieren, und man erhält auf diese Weise Goldlösungen mit mikroskopischen Teilchen.

Konzentrieren
der Goldlösung.

Die hochroten, mit Formaldehyd hergestellten Goldlösungen mit 0,005 bis 0,006 Proz. Au sind zur Bestimmung der Gold- und U-Zahl (s. Kap. 80) anderer Kolloide gut geeignet. Sie sind sehr verdünnt und können durch Einkochen bis zu einem gewissen Grade konzentriert werden. Sie lassen sich bis ungefähr zur Hälfte des ursprünglichen Volumens einkochen, koagulieren jedoch bald darauf infolge der erhöhten Elektrolytwirkung in den konzentrierten Flüssigkeiten. Um sie weiter zu konzentrieren, muß man zur offenen Dialyse schreiten. Man stellt zu diesem Zwecke den Dialysator an einen warmen Ort, woselbst durch lebhaft Luftzirkulation ein allmähliches Verdunsten stattfindet. Auf diese Weise gelingt es, Goldlösungen auf den 10. bis 20. Teil ihres ursprünglichen Volumens einzuengen, indem die Elektrolyte mit zunehmender Konzentration durch Dialyse gleichzeitig entfernt werden. Treibt man dies Einengen sehr weit, so erhält man auf der kugelförmig gebogenen Pergamentmembran goldglänzende Ringe, die, über verdampfendes Quecksilber gehalten, dieses stellenweise unter Amalgambildung aufnehmen. Es war Verfasser nicht schwer, auf diese Weise zu kolloiden Gold-

¹ W. Naumoff: Zeitschr. f. anorg. Chemie 88, 38 bis 48 (1914).

² Zsigmondy und Thiessen: Das kolloide Gold, Leipzig 1925.

lösungen von 0,12 Proz. zu gelangen, die dann für weitere Versuche verwandt wurden.

Die kolloiden Goldlösungen sind geschmacklos, nicht giftig, und das Eigenschaften. Metall wird durch eine Reihe von Neutralsalzen, Säuren und Alkalien unter Blaufärbung und Koagulation ausgefällt. Im Gegensatz zu den meisten Elektrolyten zeigt vorsichtiger Zusatz von Cyankalium in verdünnteren Goldlösungen keine fällende Wirkung, es bewirkt im Gegenteil infolge der teilweisen Auflösung der Goldteilchen eine Aufhellung der Farbe. Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen geht allerdings der Auflösung eine Koagulation des Goldes unter Blaufärbung voraus.

Auch zur Kathode wandernde Farbstoffe, wie Fuchsin, Bismarckbraun usw., fallen Gold unter Farbumschlag und werden von diesem als Adsorptionsverbindung mit zu Boden gerissen, so daß nach Absetzen des Niederschlags die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Diesem Gold-Fuchsin-Niederschlag vermag Wasser den Farbstoff nicht zu entziehen, wohl aber gelingt es leicht, ihn durch Alkohol herauszulösen, wobei polierbares Gold als schwarzes Pulver zurückbleibt.

Ebenso wird Gold durch entgegengesetzt geladene Kolloide, wie Eisenoxyd, Tonerde, Zirkoniumoxyd usw., ausgefällt, wie *Biltz*¹ gezeigt hat, und es existiert hier, wie meist in solchen Fällen, ein Optimum der gegenseitigen Fällung, bei welchem beide Kolloide vollständig ausfallen.

Verwendet man zur Herstellung des Hydrosols gewöhnliches destilliertes Wasser, das Spuren organischer Substanzen enthält, so entwickeln sich zuweilen in der Goldlösung Schimmelpilze, die den größten Teil des Metalls in ihrem Mycel verdichten und sich dabei schwarz färben. Beim Eintrocknen nimmt das Mycel Goldglanz an.

Das Metall in den Hydrosolen amalgamiert sich nicht oder nur sehr unvollständig mit Quecksilber. Zwei- bis dreitägiges Schütteln einer durch Dialyse gereinigten und konzentrierten Goldlösung mit Hg bewirkte keinerlei sichtbare Veränderung des kolloiden Metalls. Wird dagegen der Versuch durch mehrere Wochen ausgedehnt und dabei täglich mehrfach geschüttelt, dann zeigen sich allerdings in einzelnen Fällen Änderungen der Farbnuance und Zunahme der Trübung in der Goldzerteilung. Verhalten gegen Quecksilber.

Eigentümlichkeiten der Formaldehydmethode.

Während die nach der Formolmethode hergestellten Goldhydrosole — falls sie genügend rein sind — sich durch eine beachtenswerte Beständigkeit auszeichnen, erweist sich das Verfahren selbst als außerordentlich empfindlich gegen Spuren von analytisch nicht mehr nachweisbaren Verunreinigungen.

Arbeitet man mit nicht ganz reinem Wasser, so erhält man statt der roten meist blauviolette, stark getrübe Hydrosole. Diese Wirkung ist auf die Anwesenheit von Stoffen zurückzuführen, welche die Gesamtzahl der in der Volumeinheit entstehenden Goldkeime verringern. Dann bilden sich nur

¹ W. Biltz: Ber. 37, 1104 (1904).

wenige Goldteilchen aus und diese wachsen zu recht großen Submikronen heran (vgl. Kap. 81).

Die Verminderung der Keimzahl kann sowohl auf Koagulation der gebildeten Keime wie auf Störung der spontanen Keimbildung zurückgeführt werden, also auf Störungen der Bildung der ersten amikroskopischen Metallteilchen, die dann im Verlaufe der Reduktion heranwachsen. Gewisse Stoffe haben im höchsten Maße die Fähigkeit, diese Bildung der kleinsten Teilchen (die spontane Keimbildung) zu unterdrücken oder zu schädigen, während sie dem Wachstum derselben nicht hinderlich sind. Einen Beweis dafür kann man erbringen, wenn man die nach dem 2. Verfahren (siehe unten) hergestellten amikroskopischen Goldteilchen als Keime in die Flüssigkeit bringt: die Reduktion erfolgt dann glatt, indem die zugesetzten Goldkeime schnell heranwachsen. Zuweilen begünstigen Stoffe, die aber im gewöhnlichen destillierten Wasser nicht vorkommen, die spontane Keimbildung.

Dahin gehören z. B. die Rhodanide und Citrate. Sie begünstigen also die Entstehung feinteiliger Hydrosole. Ungünstig wirken hingegen Ammoniak, Ferricyankalium u. a., wie aus einer Arbeit von *Hiege*¹ hervorgeht, über die in der III. Aufl. dieses Buches, Kap. 40 kurz berichtet wurde².

Unter den anderen Stoffen, welche das Wachstum der Keime (nicht so sehr die spontane Keimbildung) ungünstig beeinflussen, seien erwähnt: Seifen, Fette, Öle, und vor allem kolloidaler Schwefel und Schwefelwasserstoff. Letzterer vermag das Wachstum derart zu beeinträchtigen, daß selbst bei Zusatz von reichlichen Keimmengen die Reduktion verhindert wird.

Reduktionsgeschwindigkeit.

Eine weitere Eigentümlichkeit der Formolgoldmethode ist die anfangs langsamere, später rapide, beschleunigte Reduktion des Goldes, kenntlich an der zunehmenden Intensität der Farbe. Diese Erscheinung ist zunächst auf zwei Einflüsse zurückzuführen, welche bei der Reduktion eine Rolle spielen:

1. Auf die Zeit, welche erforderlich ist zur spontanen Keimbildung (in dieser Zeit bleibt die Flüssigkeit noch farblos, oder ist höchstens unbedeutend gefärbt);
2. auf das Wachstum der Goldteilchen, das mit einer Oberflächenvergrößerung verbunden ist, auf welche die Beschleunigung zurückgeführt werden kann.

Beide Einflüsse sind auseinandergehalten in einer Publikation von *Zsigmondy* und *Hückel*³, woselbst auch eine Theorie der Beschleunigung gegeben ist. Die dazu ausgewerteten Versuche wurden vor Jahren von *Reitstötter* ausgeführt und bezogen sich meist auf die Reduktionsgeschwindigkeit von Auratlösungen bei Gegenwart von Keimen (siehe 3. Verfahren, S. 16). Man kann einen Teil der Kurven *Reitstötters* durch die Annahme erklären, daß die

¹ *K. Hiege*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **91**, 145 bis 185 (1915). Inaug.-Diss. Göttingen.

² Ausführliches bei *Zsigmondy* und *Thiessen*, Kap. 16.

³ *Zsigmondy* und *Hückel*: Zeitschr. f. physikal. Chemie **116**, 291 bis 303 (1925) (Versuche von *Reitstötter*); *Zsigmondy* und *Thiessen*, Kap. 18.

Keime sich vergrößern unter allseitigem Wachstum mit konstanter linearer Krystallisationsgeschwindigkeit. Eine Anzahl von Kurven stehen aber mit dieser Annahme insofern in Widerspruch, als die Verzögerung zu Beginn und die Beschleunigung zum Schlusse der Reduktion noch größer erschien als die von der Theorie geforderte. Aus einer weiteren Untersuchung von *Zakowski*¹ geht aber hervor, daß die Keime anfangs tatsächlich oft viel langsamer wachsen als die Theorie erfordert, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß ein zunächst vorhandenes Hindernis während des Wachstums überwunden wird. Führt man diese Induktionsperiode ein, so zeigt sich, daß der weitere Verlauf der Reduktionsgeschwindigkeit in den untersuchten Fällen sehr gut mit der Theorie übereinstimmt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Keime zunächst mit einer, sie teilweise umgebenden Schicht von kolloiden Goldverbindungen (vielleicht Au_2O) teilweise bedeckt sind.

2. Verfahren (Au_P).

Zur Herstellung höchst feinteiliger reiner Hydrosole eignet sich am besten eine Methode², die im Anschluß an *Faradays* Verfahren ausgearbeitet wurde. Mit Kaliumcarbonat versetzte Goldchloridlösung gleicher Reinheit und derselben Zusammensetzung, wie bei der Reduktion mit Formaldehyd, wird mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung versetzt. Besser wird eine gesättigte Lösung von Phosphor mit Äther auf das Fünffache verdünnt und ca $\frac{1}{2}$ ccm davon der Flüssigkeit zugesetzt.

2. Verfahren
(mit P).

Läßt man das Gemisch mehrere Stunden stehen, so färbt es sich zunächst meist braun (zuweilen auch blau, violett oder schwarz), dann allmählich rot, und nach 24 Stunden hat man eine nahezu homogene Goldzerteilung, die auch im Ultramikroskop keine Einzelteilchen mehr wahrnehmen läßt, ja zuweilen sogar nicht einmal die Andeutung eines Lichtkegels. Schneller erfolgt die Rotfärbung der Flüssigkeit, wenn man dieselbe aufkocht³. Man kann ruhig bis zum Vertreiben des Äthers weiterkochen und zur Oxydation des Phosphors Luft durchleiten, ohne eine Veränderung des Hydrosols befürchten zu müssen.

Eine nähere Prüfung dieser Methode von *J. Reitstötter*⁴ hat u. a. zu dem Resultate geführt, daß die erwähnten blauen, violetten oder schwärzlichen Farben auf Bildung von Goldoxydul zurückzuführen sind, das dann auftritt, wenn ungenügende Mengen von Phosphor hinzugefügt werden. Die genannten Farben sind häufig bei Anwendung alter, teilweise oxydierter Phosphorlösungen zu beobachten.

Die Teilchengröße der roten, nach diesem Verfahren hergestellten, kolloiden Goldlösungen schwankt in der Regel zwischen 1 bis 6 $\mu\mu^5$, bei sorgfältiger Herstellung mit reinen, frisch bereiteten Reagenzien meist zwischen 2 und 3 $\mu\mu^5$.

¹ *I. Zakowski: Ambrohn-Festschrift, Kolloidchem.-Beihefte S. 117—142 (1926).*

² *R. Zsigmondy: Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 100 (1905).*

³ Für die Gewinnung sehr feinteiliger Goldhydrosole ist es besser, nicht sogleich aufzukochen.

⁴ Inaug.-Diss. Göttingen 1917.

⁵ 1 $\mu\mu$ = 1 $\mu\mu$ = $1 \cdot 10^{-7}$ cm (neue Schreibweise).

Die große Feinteiligkeit dieser Hydrosole ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Phosphor im Wasser kolloid gelöst bleibt, und jedes P-Teilchen (bis zu einer gewissen Grenze) reduzierend auf das Gold wirkt (Näheres *Zsigmondy* und *Thiessen*, Kap. 17, S. 87 bis 88).

3. Verfahren (Keimmethode).

Ein drittes Verfahren¹, welches gestattet, mit einiger Sicherheit Goldzerteilungen beinahe beliebiger Teilchengröße zu erhalten, besteht in einer Kombination der beiden vorher erwähnten.

Verfahren 3.
(Keim-
methode.)

Es beruht auf der Anwendung der nach dem 2. Verfahren hergestellten Goldlösung Au_p (die als Keimflüssigkeit bezeichnet werden möge) bei der Reduktion mit Formaldehyd nach dem ersten Verfahren. Wie in Kap. 81a schon ausgeführt wurde, ist die Reinheit des Wassers von wesentlichem Einfluß auf die spontane Keimbildung, derart, daß manche Verunreinigungen dieselbe stark herabsetzen, ja sogar unterdrücken können.

Wird solches Wasser (das z. B. etwas Ammoniak enthalten kann) zur Herstellung von Goldlösungen nach Verfahren I verwendet, so wird nicht nur die Reduktionsdauer stark herabgesetzt, sondern auch die Keimzahl, so daß man leicht statt roter Goldhydrosole getrübte, absetzende Suspensionen erhält.

Verfährt man aber nach dem Verfahren I und setzt unmittelbar vor der Reduktion etwas Keimflüssigkeit (Au_p) zu der Auratlösung, oder reduziert man mit einem Gemisch von Formaldehyd und Keimflüssigkeit, so erhält man nach kurzer Zeit prächtig rote Goldhydrosole, auch bei Spuren von Verunreinigungen.

Die Teilchengröße des reduzierten Goldes läßt sich weitgehend regulieren; man erhält, je nachdem man mehr oder weniger von der Keimflüssigkeit zusetzt, kleinere oder größere Teilchen und kann auf diese Weise zu Goldlösungen gelangen, deren Ultramikronen bei Verwendung von viel Keimflüssigkeit noch amikroskopisch sind, oder bei Verwendung geringer Mengen derselben submikroskopisch werden.

Vorausgesetzt ist allerdings, daß die Flüssigkeiten kein Keimgift enthalten, d. h. daß sie frei sind von solchen Substanzen, welche die Wirkungen der Goldamikronen vernichten (Schwefelwasserstoff, koll. Schwefel, Seifen u. a.). Die Wirkung der Keimflüssigkeit beruht nämlich, wie schon der Name andeutet, darauf, daß die einzelnen Goldteilchen derselben gleich Krystallkeimen als Krystallisationszentren wirken. Jedes einzelne Goldteilchen der Keimflüssigkeit wächst demnach in dem Reduktionsgemisch zu größeren Goldteilchen heran, solange noch Gold überhaupt reduziert werden kann.

Sind sehr viele solche Goldamikronen vorhanden, so wird der ganze Goldvorrat in verhältnismäßig kurzer Zeit erschöpft, und die einzelnen Teilchen können nicht zu der Größe heranwachsen, welche sie erreichen würden, wenn weniger Keime der Flüssigkeit zugesetzt worden wären. Es steht demnach

¹ *R. Zsigmondy: Zeitschr. f. phys. Chemie* 56, 65 bis 76 (1906).

im Belieben des Experimentators, nach dieser Methode die Größe der gewonnenen Goldteilchen zu variieren.

Dieses Verfahren kann angewandt werden sowohl zur Herstellung von Goldlösungen, welche bestimmten Zwecken dienen sollen, als auch zur Ermittlung der Teilchengröße in der ursprünglichen Keimflüssigkeit, deren Amikronen ja im Ultramikroskop nicht mehr sichtbar gemacht werden können. Dazu verwendet man zweckmäßig Reduktionsmittel, die für sich allein in Goldsalzlösungen nur wenige Keime geben (H_2O_2 nach *Doerinckel*, Hydrazinsulfat oder Hydroxylamin [Reitstötter]). Wie *Westgren*¹ und *Reitstötter*² zeigten, läßt sich die Keimgröße dann sehr gut bestimmen. Man kann auch mit gutem Erfolge, wie schon *Hiege* vorher zeigte, Formol unter Zusatz von Ferricyanalkalium usw. verwenden³.

Verfahren 3a
(Formol).

4. Andere Methoden.

Es sind im Laufe der Zeit verschiedene Methoden zur Herstellung kolloider Goldlösungen auf chemischem Wege vorgeschlagen worden. Zu erwähnen wären Hydrazin (*Gutbier*⁴), Kohlenoxyd (*Donau*⁵), Wasserstoffsuperoxyd (*Doerinckel*⁶) als Reduktionsmittel. Diese Verfahren ermöglichen gleichfalls, die eventuelle Bildung von Schutzkolloiden auszuschließen.

Andere
Methoden.

*Donau*⁷ richtet eine Wasserstofflampe gegen stark verdünnte Goldchloridlösungen und erhält Rotfärbung an den von der Flamme getroffenen Stellen. Nach *Halle* und *Pribram*⁸ entstehen dabei niedrige Oxyde des Stickstoffs, die sich an der Reduktion beteiligen.

Man kann die Goldlösungen auch mit Zucker, Phenolen, aromatischen Aldehyden usw. und ätherischen Ölen reduzieren (*Vanino* u. a.), bringt aber damit nur Fremdkörper hinein, die bei verschiedenen Anwendungen des Goldhydrosols stören.

*Blake*⁹ reduzierte das Gold mittels einer ätherischen Lösung von Acetylen.

Paals Methode zur Herstellung von kolloiden Metallen beruht auf Anwendung von Schutzkolloiden; sie soll später bei den Kolloiden der Platingruppe besprochen werden¹⁰ (Kap. 100).

¹ *A. Westgren*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **93**, 151 (1915).

² *J. Reitstötter*: Inaug.-Diss. Göttingen 1917.

³ Näheres darüber *Zsigmondy* und *Reitstötter*: Die Keimmethode zur Herstellung kolloider Metallösungen. Göttinger Nachrichten, Math.-phys. Kl. 1916 und *J. Reitstötter*: Inaug.-Diss. Göttingen 1917; ferner III. und IV. Aufl. dieses Buches S. 157; sowie *Zsigmondy* und *Thiessen*, Kap. 10 bis 17.

⁴ *A. Gutbier*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 448 bis 450 (1902).

⁵ *J. Donau*: Monatsh. f. Chemie **26**, 525 bis 530 (1905).

⁶ *F. Doerinckel*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 344 bis 348 (1909).

⁷ *J. Donau*: Monatshefte der Chemie **34**, 335 (1913).

⁸ *W. Halle* und *E. Pribram*: Ber. **47**, 1398; Chem. Zentralbl. 1914, I, 2148.

⁹ *J. C. Blake*: Amer. Journ. of Sc. (4) **16**, 381 bis 387 (1903).

¹⁰ Ausführlicheres über diese Methoden findet sich in *Zsigmondy* und *Thiessens* Monographie.

84. Nachweis der metallischen Natur des kolloiden Goldes.

(III. Aufl. Kap. 40a.)

Während *Faraday* die metallische Natur seiner Goldzerteilungen durch qualitative Untersuchungen festzustellen trachtete, ist der Beweis für die mit Formaldehyd hergestellten Flüssigkeiten durch direkte Analyse des durch Kochsalzfällung daraus erhaltenen Niederschlags geführt worden¹. Der Niederschlag wurde in einer Asbestfiltrerröhre gesammelt und nach dem Trocknen in einem Kohlensäurestrom bis zum Glühen erhitzt. Das daraus entweichende Gas wurde über Kalilauge aufgefangen; Phosphor und Pyrogallussäure vermochten aus diesem Gas nur ein Zehntel von derjenigen Menge Sauerstoff aufzunehmen, welche sich hätte entwickeln müssen, wenn der Niederschlag aus Goldoxydul (Au_2O , dem niedrigsten Oxyd des Goldes) bestanden hätte. Der Rest war N_2 (beide Gase offenbar aus der Luft adsorbiert).

Goldoxydul zersetzt sich ferner nach der Gleichung (*Berzelius*):



Als der schwarze Niederschlag aus der Goldlösung mit Salzsäure behandelt wurde, ergab sich, daß nur Spuren davon in Lösung gingen, woraus man auf einen äußerst niedrigen Gehalt an Goldoxydul schließen konnte. Da die Anwesenheit höherer Oxyde des Goldes ausgeschlossen ist, so ergab sich, daß der aus den Goldlösungen fällbare und auch in den ursprünglichen Lösungen enthaltene Körper tatsächlich metallisches Gold war.

*J. C. Blake*² hat kolloide Goldlösungen durch Reduktion mit Acetylen und Äther hergestellt und die durch Barytsalze gefällten Niederschläge genauestens untersucht. Er fand sie ganz rein oder durch kleine Mengen Ba^{++} verunreinigt, letzteres insbesondere, wenn die Reaktion bei der Fällung basisch war. Dann wurden auch Spuren von C im Niederschlag gefunden, von Äther usw. herührend.

Neuerdings wurde der aus dem Goldhydrosol Au_F erhaltene Niederschlag mehrfach genauestens untersucht von *Wo. Pauli*³ und Mitarbeitern und von *P. A. Thiessen*⁴. Diese Versuche führten im wesentlichen zu demselben Ergebnis wie die früheren: Die Goldultramikronen bestehen aus reinem Gold, halten aber beträchtliche Mengen von Luft und Wasser als sorbierte Bestandteile der umgebenden Medien zurück⁵.

Noch mögen einige Bemerkungen über die purpurnen Goldoxyde eingefügt werden, deren Existenz übrigens schon von *Proust*, *Buisson*, *Figuier* bezweifelt und von *Kruess*⁶ widerlegt worden waren. Die Annahme dieses

¹ Die Fällung war vollständig, die überstehende Flüssigkeit enthielt kein durch SnCl_2 oder SH_2 nachweisbares Gold [*R. Zsigmondy*: *Liebigs Annalen* **301**, 43 (1898)].

² *J. C. Blake*: Contributions from the Kent Chem. Lab. of Yale University CXX, 4. Ser., 16 (1903).

³ *Kautzky* und *Pauli*: *Kolloidchem. Beihefte* **17**, 294 bis 312 (1923); ferner *Adolf* und *Pauli*: *Koll.-Zeitschr.* **34**, 29 bis 34 (1924).

⁴ *Thiessen*: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **134**, 393 bis 408 (1924).

⁵ Eine kritische Zusammenstellung dieser Ergebnisse findet sich bei *Zsigmondy* und *Thiessen*, Kap. 28.

⁶ *G. Kruess*: *Liebigs Annalen* **237**, 274 bis 307 (1887).

Goldoxyds war, wie man jetzt leicht erkennen kann, ein Notbehelf, um über die eigentümlichen Färbungen, welche das Gold dem Rubinglas und dem *Cassius*schen Purpur erteilt, Aufklärung zu geben zu einer Zeit, wo man von der Existenz kolloider Goldlösungen noch nichts wußte.

85. Raumgitter und Größe der Goldteilchen. (III. Aufl. Kap. 40 b.)

Nach der *Debye-Scherrerschen* Methode kann man nicht nur das Raumgitter der Submikronen feststellen, sondern auch die Größe der ultramikroskopischen Kryställchen. Die Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den nach andern Methoden bestimmten Größen.

86. Farbe des kolloiden Goldes (Theorie). (III. Aufl. Kap. 41.)

Die Farbe kolloider Goldlösungen im durchfallenden Lichte kann rot, violett oder blau sein (zuweilen auch gelbbraun oder braun¹). Die Ultramikronen der roten Lösungen erscheinen im Ultramikroskop grün, die der blauen gelb bis rotbraun; violette Lösungen enthalten meist beide Arten gemischt. Man hat es also vorwiegend mit grünen und gelben bis braunen Ultramikronen zu tun. Die Mannigfaltigkeit, wie sie bei kolloidem Silber und kolloidem Natrium angetroffen wird, fehlt hier.

Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Farbe. Sowohl grüne wie braune Ultramikronen können die verschiedensten Teilchengrößen besitzen, vom amikroskopischen Gebiet an bis zu 120 $m\mu$ Lineardimensionen und darüber; größere Teilchen sind aber meist braun oder gelb, während bei feineren Zerteilungen in der Regel die grüne Farbe der Ultramikronen vorwaltet.

Die merkwürdige Erscheinung, daß sehr kleine braune Ultramikronen existieren, ist theoretisch noch nicht ganz aufgeklärt. Man kann aber im folgenden den Schlüssel zu einer Erklärung finden: Nach der *Mieschen* Theorie müßten kleinere Goldteilchen (unter ca. 40 $m\mu$) stets grün sein; dabei ist Kugelgestalt der Teilchen und massive Raumerfüllung mit metallischem Golde vorausgesetzt. Eine Abweichung von der Theorie spricht dafür, daß die Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Dies kann nun einestils daran liegen, daß die Teilchen keine Kugelgestalt besitzen, oder anderenteils daran, daß sie nicht massiv mit Gold erfüllt sind; die erstere Voraussetzung scheint jedoch keine notwendige zu sein (vgl. weiter unten²).

Bezüglich der braunes Licht abbeugenden Teilchen läßt nun eine sehr große Zahl von Erfahrungstatsachen darauf schließen, daß sie tatsächlich meist nicht massiv mit Au erfüllt sind. Denn immer, wenn grüne Teilchen flockenartig zusammentreten (oder einander sehr genähert werden), tritt Farbumschlag ein, und die gebildeten Aggregate der Ultramikronen, selbst

Natur der
braunen Gold-
teilchen.

¹ Ganz grobe Suspensionen erscheinen zuweilen in der Durchsicht grün, worauf hier nicht näher einzugehen ist.

² Man kann bei Abweichungen von der Theorie auch annehmen, daß die Ultramikronen der Hydrosol aus einer allotropen Modifikation des Goldes bestehen; letztere Annahme ist aber zur Erklärung der Goldfärbungen nicht erforderlich.

wenn sie amikroskopisch klein sind, erscheinen braun. Wenn man also kleine braune Teilchen antrifft, wird man schließen können, daß sie aus Konglomeraten von noch kleineren grünen zusammengesetzt sind.

Bei grünen Submikronen kann man hingegen annehmen, daß sie massiv mit Gold erfüllt, also durch normales Wachstum amikroskopischer Kryställchen entstanden sind.

Absorptionsspektren. Die Absorptionsspektren der roten Goldlösungen, im Vergleich zu denjenigen der Rubingläser, sind vom Verfasser zuerst und dann von zahlreichen anderen Forschern in guter Übereinstimmung festgestellt worden. Das Maximum der Absorption liegt bei hochroten und purpurroten Flüssigkeiten nahe der Spektrallinie E . Bei blauen Goldlösungen rückt das Maximum mehr gegen das rote Ende des Spektrums, das Absorptionsband wird breiter, und das von den Teilchen abgelenkte Licht erscheint gelb oder braun.

Braune Goldhydrosole. Neben blauen, violetten und roten Goldzerteilungen gibt es auch solche, die im durchfallenden Lichte braun oder gelb erscheinen; sie sind den Chemikern und Technologen schon lange bekannt. So erhält man bei der Herstellung von *Cassius*schem Purpur aus SnCl_2 und AuCl_3 anfangs sehr häufig braune Flüssigkeiten, die sich allmählich in rote verwandeln. Ebenso bei der Reduktion verdünnter Goldchloridlösungen mittels Phosphor. Stark blei- oder zinnhaltiges Goldrubinglas erstarrt oft in dunkelgelber oder brauner Farbe. Verfasser hat gelbrote Flüssigkeiten erhalten bei Reduktion von sehr stark verdünnten Lösungen von Goldchlorid nach der Formaldehydmethode bei Anwendung von Wasser, das im Jenaer Glas kondensiert worden war. Später hat *The Svedberg*¹ derartige Flüssigkeiten eingehend untersucht.

Ob es sich hier um eine Farbe des feinst zerteilten Goldes in Wasser oder Glas selbst handelt, oder ob diese Farbe nur zustande kommt durch Anlagerung des Goldes an feinste Teilchen anderer Körper (etwa an PbO , SnO_2 , P u. dgl.), ist vorläufig nicht mit Sicherheit zu sagen.

Theorie der Färbungen. Mit der Theorie der Färbungen der kolloiden Metalle befassen sich eine Reihe ausführlicher Arbeiten². *Ehrenhaft* u. a. erklären die Farben unter Annahme optischer Resonanz der Teilchen.

Mie's Theorie.

Eine Theorie, die mit einer größeren Reihe von Erfahrungstatsachen annähernd übereinstimmt, ist von *Mie* gegeben worden. Sowohl Polarisierung wie Absorptionsspektrum und diffuse Zerstreuung bei normalen, durch regel-

¹ *The Svedberg*: Zeitschr. f. phys. Chemie **65**, 624 bis 633 (1909); **66**, 752 bis 758 (1909); **67**, 249 bis 256 (1909); **74**, 513 bis 536 (1910).

² *F. Ehrenhaft*: Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien **112**, IIa, 181 bis 209 (1903); **114**, IIa, 1115 bis 1141 (1905). — *F. Kirchner* und *R. Zsigmondy*: Drudes Annalen d. Phys. (4) **15**, 573 bis 595 (1904). Diskussion zwischen *F. Pockels* und *F. Ehrenhaft*: Physikal. Zeitschr. **5**, 152, 387, 460 (1903). — *J. C. Maxwell Garnett*: Phil. Transact., Ser. A. **203**, 385 bis 420 (1904); **205**, 237 bis 288 (1905). — *G. Mie*: Drudes Annalen d. Phys. (4) **25**, 377 bis 445 (1908). — *A. Lampa*: Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien **118**, IIa, 867 bis 883 (1909). — *R. Gans* und *H. Happel*: Drudes Annalen d. Phys. (4) **29**, 277 bis 300 (1909). *Steubing* s. S. 164.

mäßiges Teilchenwachstum entstandenen Goldlösungen stehen in guter Übereinstimmung mit der *Mieschen* Theorie.

Ein kurzes Referat über diese Theorie findet sich in der III. und IV. Auflage dieses Buches, Kap. 41, S. 162 bis 167; ebenso auch die Besprechung der Versuche von *Siedentopf*, betreffend die Farbänderung der Metallsubmikronen im polarisierten Licht, welche durch Druck und Abplattung derselben hervorgerufen werden, und die der Versuche von *Ambrohn* und *Zsigmondy* über gedehnte Gold-Gelatinepräparate.

Es handelt sich bei der Farbe feinerer Goldhydrosole nicht, wie früher vielfach fälschlich angenommen wurde, um eine Farbe trüber Medien, analog dem Blau des Himmelslichts, sondern um spezifische Absorption von Ätherwellen, deren Art sich aus den optischen Konstanten des Metalls berechnen läßt. Die diffuse Zerstreuung spielt dabei eine ganz untergeordnete Rolle.

Farbe homogener Goldlösungen.

Dies allein reicht aber nicht aus, um alle Erscheinungen zu erklären. Ein charakteristisches Merkmal aller reinen roten Goldhydrosole ist ihre Eigentümlichkeit, bei der Koagulation einen Farbumschlag in Blau zu zeigen.

Farbumschlag bei der Koagulation.

Dieser Farbumschlag kommt zustande durch flockenartige Vereinigung einer gewissen Anzahl von Grün abbeugenden Teilchen zu einem Komplex, der als Ultramikron nur braunes Licht zerstreut.

Die Farbenveränderung einfach aus der Teilchenvergrößerung zu erklären, geht nicht an. Sie tritt immer ein, gleichgültig, ob Amikronen oder Submikronen sich vereinigen. In ersterem Falle kann der gebildete Komplex amikroskopisch klein bleiben und eine mehrere hundertmal kleinere Goldmasse haben als ein sehr großes rotfärbendes Teilchen¹. Trotzdem sendet es braunes Licht aus, und die Flüssigkeit, die solche Teilchen enthält, erscheint im durchfallenden Lichte blau. Zusammentreten von Primärteilchen metallischen Goldes zu Sekundärteilchen bewirkt also Farbumschlag von Rot in Blau im durchfallenden Licht.

Man kann kaum einen besseren Beweis als gerade diesen Farbumschlag dafür finden, daß die Goldteilchen sich flockenartig (d. h. durch Zusammenlagerung) und nicht nach Art der Flüssigkeitströpfchen durch Teilchenverschmelzung zu größeren Tröpfchen vereinigen. Würde letzteres der Fall sein, so müßten die Ultramikronen von aggregiertem Golde (der blau durchsichtigen Goldzerteilungen) mit den durch Wachstum entstandenen (der roten Lösungen) identisch sein, wofern sie die gleiche Masse besitzen wie diese.

Koagulieren des Gold verschmilzt nicht zu größeren Tröpfchen.

Kugelförmige Teilchen gleicher Massen und Anzahl müßten dann aber unbedingt auch den gleichen Farbenton erzeugen, unabhängig davon, ob sie durch normales Wachstum wie in den roten Lösungen, oder durch Verschmelzen von kleineren Goldtröpfchen zu größeren entstanden sind. Tatsächlich sind aber Ultramikronen, die durch Teilchenvereinigung aus kleineren entstanden sind, stets anders gefärbt als die normalen der Hydrosole, auch wenn sie die gleiche Masse besitzen wie diese. Sie können also nicht mit den ersteren identisch sein.

¹ Am besten erhält man die braunen Amikronen durch Stehenlassen einer Goldkeimflüssigkeit in Flaschen aus gewöhnlichem Glase (etwa Medizinflaschen).

Oberflächen-
verkleinerung
spielt hier keine
wesentliche
Rolle.

Als weitere Konsequenz dieser Betrachtung ergibt sich noch die wichtige Folgerung, daß nicht die Oberflächenverkleinerung des Goldes eine wesentliche Rolle bei der Koagulation spielt; denn diese kann — selbst wenn man ein Durchbrechen der Wasserhüllen, welche die Teilchen umgeben, annimmt — nur eine verhältnismäßig geringe sein, da ja die Gesamtoberfläche aller Teilchen nur nach Maßgabe der sich unmittelbar berührenden Kanten und Flächen verkleinert wird. — Einen reversiblen Farbumschlag erhält man leicht durch Eintrocknen von kolloidem Gold mit sehr wenig Gelatine¹. Solche Häutchen werden beim Anfeuchten rot, beim Eintrocknen blau.

Zur Erklärung dieses Farbumschlags nahm *Kirchner*² auf Grund der *Planckschen*³ Dispersionstheorie für isotrope Dielektrika an, daß eine Annäherung der als Resonatoren betrachteten Teilchen die Blaufärbung beim Eintrocknen mit Gold gefärbter Gelatinehäutchen bewirkt. Diese Annäherung der Teilchen hat nach *Kirchners* Theorie eine Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen Rot hin, auch eine Erhöhung und Verbreiterung desselben zur Folge in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Gegen die Annahme der optischen Resonanz der Metallteilchen selbst hat aber *Mie*⁴ gewisse Bedenken erhoben, so daß eine Klärung dieser Frage noch aussteht.

Eine vollständige optische Theorie der Metallkolloide wird jedenfalls auch den Farbumschlag, welcher zu den charakteristischen Eigenschaften des kolloiden Goldes und anderer Metallkolloide gehört, zu berücksichtigen haben.

Blaue
Hydrosole.

Noch ein Wort über die blauen Hydrosole: Die blaue Färbung bei der Reduktion von Goldchloridlösungen kann auf dreierlei Ursachen zurückgeführt werden:

Entweder darauf, daß die Reduktion unvollständig war, und daß sich statt kolloiden Goldes blaues Goldoxydul bildet; dann wird weitere Reduktion, eventuell bei Temperaturerhöhung, zuweilen einen Farbumschlag nach Rot bewirken. Dieser Umstand ist bei den meisten hierhergehörigen Arbeiten nicht berücksichtigt worden⁵. Oder die Reduktion ist vollständig; dann kann die Blaufärbung auf den obenerwähnten flockenartigen Zusammentritt der kleinen in der Durchsicht rot färbenden Teilchen oder auf unregelmäßiges Wachstum zurückgeführt werden, etwa indem statt der Würfel oder Blättchen drusenartige, wenn auch sehr kleine submikroskopische Gebilde entstehen⁶. Schließlich kann Blaufärbung auch eintreten, wenn die

¹ *F. Kirchner* und *R. Zsigmondy*: l. c. siehe S. 161; ferner *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide 1905, S. 114.

² *F. Kirchner*: Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig 54, Math.-Phys. Kl. 261 bis 266 (1902).

³ *M. Planck*: Drudes Annalen d. Phys. (4) 1, 69 bis 122 (1900).

⁴ *G. Mie*: Drudes Annalen d. Phys. (4) 25, 277 bis 445 (1908).

⁵ Die unvollständige Reduktion des Goldes läßt sich nach einem von *Thiessen* ausgearbeiteten Verfahren sehr leicht durch Zusatz von Ammoniak erkennen (*Zsigmondy* und *Thiessen*, Kap. 6. Leipzig 1925).

⁶ Vgl. *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide 1905, S. 114, 133 bis 134.

Flüssigkeit sehr große massiv mit Gold erfüllte Submikronen enthält, die nach *Mies* Theorie gleichfalls zu blauen Farbtönen Veranlassung geben.

87. Reaktionen des kolloiden Goldes. (III. Aufl. Kap. 42.)

a) Chemische Reaktionen.

Das Verhalten der Teilchen von kolloiden Goldlösungen wird bestimmt durch das chemische Verhalten des Edelmetalls, aus dem die Ultramikronen bestehen.

Da Gold bekanntlich nur mit wenigen Substanzen chemisch reagiert, so wirken auch nur diese verändernd auf die Goldteilchen. So kann man die rote Farbe des kolloiden Goldes sehr leicht durch Chlorwasser zum Verschwinden bringen, wobei AuCl_3 gebildet wird; Cyankalium bei Gegenwart von Luft-sauerstoff löst das Gold zu Kaliumgoldcyanid; bei Anwendung von viel Cyankalium tritt zunächst Koagulation unter Blaufärbung, dann Auflösung des Goldes ein (Vorlesungsversuche).

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Goldes wurde von *Peskoff* und die katalytische Wirkung von *Galecki* neuerdings näher untersucht¹.

b) Kolloidchemisches Verhalten.

Ein überaus interessantes und vielseitiges Bild bieten die Reaktionen des kolloiden Goldes, die um so reizvoller sind, als sie sich äußerlich in derselben Weise abspielen wie chemische Reaktionen, obwohl die reagierenden Komponenten keine chemische Verwandtschaft zueinander besitzen. Ist schon der Farbenumschlag, welchen kolloides Gold mit Salzsäure gibt, ähnlich dem, welchen Chlorwasserstoff in Kongorot hervorruft, so wirkt die Ähnlichkeit mit Indicatorreaktion noch überraschender bei Betrachtung der reversiblen Farbenänderung, welche man mit caseinhaltigem kolloiden Gold Au_F erhält. Die rote Farbe einer solchen Mischung geht beim Ansäuern in Blauviolett über, kann aber durch Alkali wiederhergestellt werden². Die Flüssigkeit ver-
Gold als Indicator.
hält sich demnach, obgleich hier nur eine reversible Aggregation zu Sekundärteilchen vorliegt, ganz ähnlich wie eine Kongorot- oder Benzopurpurinlösung, die als Indicator in der Maßanalyse Verwendung findet.

Bei der Mehrzahl der Reaktionen des kolloiden Goldes dient überhaupt die Farbenänderung als Indicator auf eine erfolgte Aggregation der Goldteilchen oder das Ausbleiben einer solchen auf eine Behinderung derselben durch einen dritten reagierenden Stoff. In ersterem Fall (wie bei der Elektrolytkoagulation) sind es meistens elektrische Vorgänge (Entladung der Goldteilchen), die angezeigt werden; in letzterem handelt es sich um Vereinigung des Goldes mit fremden Kolloidteilchen, welche die Koagulation verhindern (Schutzwirkungen).

Da derartige Vorgänge in der Natur und im chemischen Laboratorium, und zwar bei den verschiedensten Systemen, überaus häufig auftreten, aber

¹ *Zsigmondy* und *Thiessen*: Kap. 29.

² *Zsigmondy*: Göttinger Nachrichten 1916. S. Kap. 34.

wohl meist irrtümlich für chemische Reaktionen gehalten wurden, und weil in keinem Falle Natur und Eigenart der Erscheinungen so überzeugend dargelegt werden können wie hier, so hat Verfasser schon seit 1898 den Reaktionen des kolloiden Goldes — als typisch für eine Reihe von kolloidchemischen Reaktionen — besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Drei Anforderungen müssen aber erfüllt sein, wenn das kolloide Gold mit Erfolg als Indicator verwendet werden soll: es muß eine möglichst reine rote Farbe besitzen, genügend stabil und frei von schädlichen Verunreinigungen sein.

Da das nach dem Formaldehydverfahren mit oder ohne Keime hergestellte kolloide Gold Au_F diesen Anforderungen genügt, so hat Verfasser diesem Verfahren auch stets den Vorzug gegeben, und sein Bestreben ging in erster Linie dahin, es im Laufe der Jahre zu vervollkommen, ohne Rücksicht auf die Möglichkeit — nachdem einmal die Bedingungen zur Darstellung einer kolloiden Goldlösung gegeben waren — in unbegrenzter Menge die Zahl der Darstellungsmethoden vermehren zu können, was denn auch besonders leicht wird, wenn man die Reduktion bei Gegenwart von Schutzkolloiden vornimmt.

Die große Anzahl der anderweit bekanntgegebenen Methoden hat dahin geführt, daß allerlei einander widersprechende Angaben über das Verhalten der Goldhydrosole in der Literatur sich vorfinden. Kein Wunder, denn es genügt $\frac{1}{1000}$ Proz. gewisser Stoffe, um z. B. die sonst so leichte Fällbarkeit des Goldes durch Kochsalz ganz zu verhindern; ein noch geringerer aber von anderen Stoffen, um allmähliche spontane Koagulation der Goldlösung herbeizuführen. Auch die Teilchenzahl und -größe sind von Einfluß auf das Verhalten der nach verschiedenen Methoden dargestellten Hydrosole; Versuche haben aber gezeigt, daß zwar eine Abhängigkeit der Reaktionen von der Teilchengröße vorhanden ist, diese aber meist ganz in den Hintergrund tritt gegen den Einfluß von Verunreinigungen, die vielfach durch das Verfahren der Darstellung in die Goldsole hineinkommen. Wir werden daher hauptsächlich dem Einflusse der Fremdstoffe unsere Aufmerksamkeit widmen.

Einen wesentlichen Einfluß auf viele Reaktionen hat die Konzentration der Wasserstoffionen. Goldhydrosol, nach *Donaus* Verfahren hergestellt, (Au_{Do}) wird blau, wenn man es in einer mit dem Finger verschlossenen Probier-
röhre schüttelt, während Au_F bei gleicher Behandlung ganz unverändert bleibt. Ersteres reagiert gegen Lackmus schwach sauer, letzteres schwach alkalisch. Man würde geneigt sein, die Ursache der Farbenänderung von Au_{Do} darin zu sehen, daß die Wasserstoffionen das Gold selbst gegen Erschütterungen empfindlich machen. Tatsächlich ist aber die Ursache darin gelegen, daß der Finger, mit welchem das Reagierglas verschlossen wurde, Spuren von Eiweißsubstanzen an die Flüssigkeit abgibt, die in Gegenwart von Wasserstoffionen positive Ladung erhalten und dann fällend auf das Gold wirken. In einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche läßt sich das *Donausche* Gold ohne Farbänderung kräftig schütteln, erweist sich also als stabil. Wir werden daher zu unterscheiden haben zwischen Reaktionen, die den schwach

alkalischen, und solchen, die den sauren Hydrosolen eigentümlich sind, neben allgemeinen Reaktionen, die beiden gemeinsam zukommen.

Zu den gemeinsamen Reaktionen der reinen Metallkolloide gehören: Fällbarkeit durch Elektrolyte, Fällung mit positiven Kolloiden, Beständigkeit beim Schütteln mit Benzol und anderen reinen organischen Lösungsmitteln, Adsorption des Goldes an Tonerde, Bariumsulfat, Fullererde usw., Schutzwirkung bei Anwesenheit von genügendem Überschuß an Schutzkolloiden.

Einfluß von
Säure und
Alkali.

Verfolgt man die einzelnen Reaktionen quantitativ, so bemerkt man aber vielfach Unterschiede, so daß es notwendig wird, je nach dem Anwendungsgebiet für bestimmte Reaktionen nur Lösungen bestimmter Darstellungsart zu verwenden. Daher soll für die Bestimmung der Goldzahlen, die ein Maß für die Schutzwirkung gegenüber Au_F abgeben, nur das nach der Formolmethode hergestellte Gold verwendet werden; für die Bestimmung der Elektrolyt-Schwellenwerte, der U-Zahlen, dagegen besser oder notwendig schwach saure Hydrosole.

Eine Anzahl Reaktionen, die verschieden ausfallen, je nachdem man saure oder alkalische Goldlösungen verwendet, findet sich in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Sie zeigt das Verhalten der nach dem Formolverfahren hergestellten hochroten Goldlösung Au_F , welche von ihrer Herstellung her neben etwas Chlorkalium und anderen Salzen, die indifferent sind, noch ca. 2,7 Milliäquivalent/Liter Kaliumcarbonat enthält, und zum Vergleich das Verhalten derselben Lösung, angesäuert mit 1,1 Millimol/Liter überschüssiger Salzsäure (diese Lösung wird mit Au_{FS} ¹ bezeichnet).

Tabelle 20.

Zugesetzte Stoffe	Menge desselben	Au_F (schwach alkalisch)	Au_{FS} (schwach sauer)	Au_F u. Au_{FS} - Reaktionen.
$AlCl_3$, $FeCl_3$, $Th(NO_3)_4$ usw., $\frac{n}{100}$	sehr wenig	Purpurflocken, wegen Bildung koll. Oxyde	Normale Elektrolyt- fällung entsprechend der Wertigkeitsregel, auch Umladung der Aggregate	
	größerer Zusatz	Umladung, zuweilen Blaufärbung, auch Schutzwirkung usw.		
Gelatine, Casein, Albumin usw.	sehr wenig	keine Veränderung	Blaufärbung unter Niederschlagsbildung	
	größerer Zusatz	Schutzwirkung	Schutzwirkung erst bei sehr viel Schutzkolloid	
Peptone	sehr wenig	keine Veränderung	Blaufärbung	
	größerer Zusatz	Blauviolett- oder Blau- färbung	Blaufärbung	
Gel der Tonerde		Adsorption unter Bildung eines roten Niederschlags	Adsorption unter Bildung eines roten bis blauen Niederschlags	

¹ Aus Au_F zu erhalten, wenn man 100 ccm mit 3,8 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl ansäuert.

88. Adsorption des kolloiden Goldes durch Tonerde, Bariumsulfat und Fasern. (III. Aufl. Kap. 43.)

Sehr bemerkenswert ist die Eigenschaft des kolloiden Goldes, von verschiedenen Substraten ähnlich wie ein gelöster Farbstoff aufgenommen zu werden. Diese Eigenschaft hängt hauptsächlich mit dem Grade der Zerteilung zusammen. Sie ist also bedingt durch die Kleinheit der Ultramikronen und durch ihre ungeheure Anzahl. Ein interessantes Beispiel für diese Eigenschaft bildet die Adsorption von Gold durch Aluminiumhydroxyd, das Hydrogel der Tonerde. Schüttelt man eine kolloide Goldlösung Au_F mit einer nicht zu geringen Menge der genannten Substanz, so färben sich die Flocken der letzteren beinahe momentan mehr oder weniger intensiv rot an, ganz ebenso wie Tonerdegel durch Carminfarbstoff gefärbt wird¹. In beiden Fällen erhält man rotgefärbte Produkte und unter geeigneten Verhältnissen vollständige Entfärbung der darüberstehenden Flüssigkeit. In letzterem Fall entsteht Carminlack, in ersterem eine lackartige Kolloidverbindung von Gold und Tonerde. Die Bildung des Goldlacks kann ultramikroskopisch verfolgt werden; man kann, wenn man sehr schnell operiert, das Anlagern der Goldsubmikronen an die Gelteilchen beobachten. Ähnlich wie gegen Tonerde verhält sich das kolloide Gold auch gegen gebeizte Fasern².

Goldlack.
Vaninos
Reaktion.

Gold und Bariumsulfat. Auch eine Anzahl sehr feiner krystallinischer Niederschläge, wie Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, Bariumsulfat, haben die Eigenschaft, kolloides Gold durch Adsorption aufzunehmen. Letztere Reaktion ist von *Vanino*³ entdeckt worden, der gezeigt hat, daß Bariumsulfat als Reagens auf eine Anzahl irreversibler Hydrosole verwendet werden kann.

In einer nicht publizierten Arbeit in Gemeinschaft mit *Fr. N. Schulz* wurde diese Reaktion eingehender untersucht. Es zeigte sich dabei, daß nur die feineren Teilchen der Bariumsulfatsuspension die Eigenschaft haben, sich mit dem Golde zu vereinigen. Die Menge des Sulfates, welche eben ausreicht, um 5 ccm Goldlösung zu entfärben, hängt von der Qualität des verwendeten Bariumsulfats ab. Von einem käuflichen Präparat wurden stets 21 mg resp. 60 mg zu 5 ccm Goldlösung (0,25 mg Au) gesetzt, die dadurch vollständig entfärbt wurde. Nach Zusatz von genügenden Mengen Schutzkolloid trat überhaupt keine Entfärbung ein.

89. Schutzwirkung und Goldzahl. (III. Aufl. Kap. 44.)

Der scharfe Farbumschlag des roten reinen kolloiden Goldes macht dieses besonders geeignet, die Wirkungen der Schutzkolloide zu demonstrieren, ja, gerade an ihrem Verhalten gegenüber dem kolloiden Golde wurde zum ersten

¹ Basische Salze, die öfter im Gel der Tonerde enthalten sind, bewirken Blaufärbung. In solchen Fällen setzt man dem Gel etwas NH_3 zu.

² *R. Zsigmondy*: Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, 73. Vers., Hamburg 1901, S. 171. — *W. Biltz*: Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1904, S. 18 bis 32; Ber. 37, 1095 bis 1116 (1904).

³ *L. Vanino*: Ber. 35, 662 (1902).

Male in einer systematischen Untersuchung gezeigt, daß es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft resolubler sowie einiger irresolubler Kolloide handelt, bei welcher chemische Reaktionen nicht beteiligt sind¹.

Der Farbumschlag, den Elektrolyte in rotem Goldhydrosol Au_F hervorrufen, wird durch Zusatz der erwähnten Kolloide verhindert. Die verschiedenen Kolloide zeigen aber untereinander außerordentlich große Unterschiede der Schutzwirkung, und das gibt die Möglichkeit an die Hand, die Kolloide in ihrem Verhalten gegen Gold näher zu charakterisieren. Dies geschieht mit Hilfe der Goldzahl.

Als Goldzahl wurde diejenige Anzahl Milligramm Schutz- Goldzahl. kolloid bezeichnet, welche eben nicht mehr ausreicht, den Farbumschlag von 10 ccm hochroter Goldlösung Au_F gegen Violett oder dessen Nuancen zu verhindern, welcher ohne Kolloidzusatz durch 1 ccm 10proz. Kochsalzlösung hervorgerufen wird.

Um vergleichbare Werte der Goldzahlen zu erhalten, muß man sich an die Vorschrift des Verfassers halten. Es ist insbesondere erforderlich, Goldhydrosole Au_F von nicht zu großem Feinheitsgrade zu verwenden. Solche mit Teilchen zwischen 20 und 30 $m\mu$, wie sie nach der Formaldehydmethode (Kap. 83) mit oder ohne Keime gewonnen werden können, sind sehr geeignet dafür. Man erkennt den richtigen Zerteilungsgrad äußerlich an einer schwachen bräunlichen Opaleszenz im auffallenden Licht; im durchfallenden müssen sie klar und hochrot sein. Bestimmung der Goldzahl.

Man soll ferner nicht mit mehr als 1 ccm Schutzkolloid arbeiten und dabei die Konzentration der Kolloidlösung so wählen, daß man in der Regel mit wenigen Zehntel Kubikzentimeter derselben auskommt. Bei zu starker Verdünnung der Goldlösung erhält man meistens zu große Goldzahlen. Man soll auch die Goldlösung auf einmal unter heftigem Umschütteln in die vorher abgemessene Schutzkolloidlösung gießen (nicht umgekehrt) und die weiter unten angegebene Einwirkungsdauer zwischen Gold und Schutzkolloid abwarten. Weicht man von diesen Versuchsbedingungen ab, so erhält man Zahlen, die mit den hier angegebenen nicht vergleichbar sind, und die vielleicht besser nicht als normale Goldzahlen bezeichnet werden. Näheres über die Bestimmung der Goldzahlen, den Einfluß der Teilchengröße u. a. in den beiden unten zitierten Monographien². Vorsichtsmaßregeln.

Es muß erwähnt werden, daß die Goldzahlen charakteristische Merkmale der Kolloide darstellen, und daß man bei Anwendung bestimmter Kolloide die gleichen Goldzahlen immer wieder findet, wenn man mit derselben Goldlösung und unter vollkommen gleichartigen Bedingungen arbeitet. Andererseits gestattet sie, gewisse Zustandsänderungen der Kolloidlösungen zu erkennen, wenn auch diese im allgemeinen von weitaus Goldzahl zur Charakterisierung der Schutzkolloide.

¹ R. Zsigmondy: Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 697 bis 719 (1901). Früher waren vereinzelte Schutzwirkungen zwar beobachtet worden, aber es war nicht bekannt, daß es sich hier um eine gut charakterisierbare allgemeine Eigenschaft der Kolloide handle.

² Zsigmondy und Thiessen: Kap. 32 und 33. — E. Joël: Das kolloide Gold in Biologie und Medizin.

geringerem Einfluß auf den Grad der Schutzwirkung sind als die Qualitätsverschiedenheiten der Schutzkolloide selbst¹. Es lassen sich also zunächst Qualitätsunterschiede der Schutzkolloide feststellen. Ein Beispiel dieser Art wurde in Gemeinschaft mit *Schulz* in Jena aufgefunden bei näherer Charakterisierung der einzelnen Eiweißfraktionen von Hühnereiweiß mit Hilfe der Goldzahl². Das Hühnereiweiß läßt sich durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat in eine Reihe von Einzelfractionen zerlegen, die selbst noch keine einheitlichen Körper darstellen, aber gewisse charakteristische Merkmale aufweisen.

Es zeigten sich große Unterschiede unter den einzelnen Eiweißarten, ja selbst die in vielen Eigenschaften einander nahestehenden Albuminfraktionen zeigten ganz auffällige Unterschiede. So hatte das krystallisierte Albumin die Goldzahl 2 bis 8, die nächste amorphe Albuminfraktion bewirkt für sich allein, also ohne Elektrolytzusatz, Trübung und Blaufärbung der Goldlösung, eine dritte zeigt die Goldzahl 0,03 bis 0,06, übt also sehr starken Schutz aus.

90. Die Umschlagszahlen. (III. Aufl. Kap. 45.)

Die quantitative Untersuchung der Wirkung von Fremdkörpern auf saure Goldsole führte zu dem Resultate, daß stickstoffhaltige basische oder amphotere organische Substanzen höheren Molekulargewichts auf saures Goldhydrosol zuweilen in minimalen Mengen schon koagulierend wirken, dagegen stickstofffreie Substanzen meist wirkungslos sind³.

Definition. Als Umschlagszahl (U-Zahl oder U.Z.) wurde die Anzahl Milligramm einer Substanz bezeichnet, die in 10 ccm der sauren Goldlösung Au_{D_0} oder Au_{FS} ⁴ einen Farbumschlag von Rot nach Violett erzeugt.

Alle untersuchten Eiweißkörper hatten Umschlagszahlen, die zwischen 0,002 und 0,004 lagen; man kann also mit Hilfe der sauren Goldlösung noch kleinere Substanzmengen feststellen als bei Bestimmung der Goldzahl, nur zeigen sich hier keine so charakteristischen Unterschiede wie bei der Schutzwirkung. Auch basische Farbstoffe wie Fuchsin haben sehr kleine Umschlagszahlen zwischen 0,002 und 0,004; Aminosäuren von niedrigerem Molekulargewicht erwiesen sich als beinahe oder ganz wirkungslos.

Tabelle 21.

	U.Z.	Goldzahl
Gelatine	0,002 — 0,004	0,005 — 0,01
Hämoglobin-Merck	0,0015 — 0,003	
Albumin-Merck . .	0,002 — 0,003	0,1 — 0,2
Casein	0,002 — 0,004	0,01 — 0,03
Wittepepton . . .	0,002 — 0,0035	
Fuchsin	0,002 — 0,003	

¹ Vgl. *R. Zsigmondy* und *Thiessen* loc. cit. Kap. 32.

² *Fr. N. Schulz* und *R. Zsigmondy*: l. c. siehe S. 179.

³ *Zsigmondy*: *Göttinger Nachrichten* (1916) Heft 2, S. 117.

⁴ Darstellung siehe S. 25, Fußnote 1.

*J. A. Gann*¹ hat dann in einer ausführlichen Untersuchung die U-Zahlen von vielen organischen Verbindungen festgestellt und den Zusammenhang zwischen jenen und der chemischen Konstitution näher untersucht unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Fehlerquellen der Methode, u. a. des Einflusses der Verdünnung, des Zerteilungsgrades, der Wasserstoffionenkonzentration usw. Es ergab sich, daß man mit Hydrosolen verschiedener Darstellung reproduzierbare Werte erhält, falls die Wasserstoffionenkonzentration und die Teilchengröße annähernd konstant gehalten werden. Bezüglich der koagulierenden Wirkung organischer stickstoffhaltiger Substanzen fand *Gann* u. a., daß die U-Zahl eine konstitutive Eigenschaft der organischen Verbindung ist, daß für die Fällung der sauren Goldsolle die Anwesenheit von mindestens einer basischen Stickstoffgruppe erforderlich ist, daß in homologen Reihen die U-Zahlen um so kleiner werden, je größer die Zahl der Aminogruppen ist. Die Fällungswirkung amphoterer Körper geht der Elektrolytfällung durch Salze organischer Basen parallel.

Chemische
Konstitution
und U-Zahl.

Man kann die fällende Wirkung der Albumosen und der Eiweißkörper als Elektrolytfällung ansehen. Andererseits sind auch die Reaktionen des sauren Goldsols mit Eiweiß als Spezialfall der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide aufzufassen. Dies besitzt insofern allgemeineres Interesse, als hier Elektrolytfällung und gegenseitige Fällung von Kolloiden durch allmähliche Übergänge miteinander verbunden sind, man also keinen prinzipiellen Unterschied zwischen beiden zu machen braucht.

Hier wie überall in der Kolloidchemie finden sich Bindeglieder von einem Erscheinungsgebiet zum anderen².

91. Anwendungen des kolloiden Goldes in Biologie und Medizin³.

Weiter oben (vgl. Kap. 89 u. 90) wurde bereits mitgeteilt, in welcher Weise man kolloides Gold zur Charakterisierung von Eiweißkörpern oder deren Abbauprodukten benutzen kann. Über diese Anwendung hinaus ist das kolloide Gold bereits zu einem wichtigen diagnostischen Hilfsmittel geworden, seitdem *Lange* die sogenannte „Goldsolreaktion“ des Liquor cerebrospinalis einführte. Diese beruht im Prinzip darauf, daß man auf eine bestimmte Menge kolloider Goldlösung verschiedene Quanten des zu untersuchenden Liquor cerebrospinalis einwirken läßt. Dabei zeigt sich, daß gewisse Mengen des Liquors eine verschieden weitgehende Verfärbung hervorrufen, während bei anderen Mischungsverhältnissen keine sichtbare Änderung der Farbe des kolloiden Goldes festzustellen ist. Trägt man den Grad der Verfärbung graphisch auf in Abhängigkeit von den zugesetzten Mengen des angewandten Liquors, so erhält man Kurven⁴, die für eine Reihe von Krankheiten eine jeweils charakteristische Gestalt haben.

¹ Inaug.-Diss. Göttingen 1916. Kolloidchem. Beihefte 8, 252 bis 298 (1916).

² Ausführlicheres in *Zsigmondy* und *Thiessen*: Kap. 34.

³ Vgl. dazu die ausführliche Monographie von *E. Joël*: Das kolloide Gold in Biologie und Medizin (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen Bd. 2. Leipzig 1925).

⁴ In den Diagrammen bedeuten die Werte der Abszissen die Verdünnungen des Liquor cerebrospinalis, die Bezeichnungen der Ordinaten die beobachteten Verfärbungen (*r* = rot, *v* = violett, *b* = blau, *w* = farblos) durch starke Koagulation und Sedimentation des Goldes.

Die Goldsolreaktion beruht nach Untersuchungen von *Zsigmondy* und *Joël*¹ im wesentlichen darauf, daß sich die Teilchen des kolloiden Goldes mit den Eiweißpartikeln vereinigen. Die Art dieser Zusammenlagerung ist je nach dem Zerteilungsgrad des Goldhydrosols und des Eiweißes verschieden und ruft verschiedene Färbungen hervor². Dazu können noch modifizierende Einflüsse durch etwa im Serum vorhandene Beimengungen oder auch Veränderungen des Eiweißes selbst treten und an den Verschiedenheiten der im allgemeinen bereits nach der oben mitgeteilten Auffassung erläuterten Bilder ihren Anteil haben³.

Weitere Anwendungen des kolloiden Goldes bei der Beurteilung biologischer Fragen knüpfen sich an die Goldzahlen⁴. Auf dieser Basis wurden Verschiedenheiten und Veränderungen des Blutserums und von normalen und pathologisch veränderten Harnen festgestellt⁵.

Gleichfalls auf Grund einer Veränderung der Schutzwirkung beruht eine von *Uhlenbruck*⁶ angewendete Methode, den Abbau von Eiweißkörpern durch Fermente auf einfache Weise messend zu verfolgen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Umschlagszahl Aussicht⁷ bietet, bei der Charakterisierung von Eiweißkörpern oder deren Abbauprodukten bei biologischen Untersuchungen Aufschluß zu erhalten. Bei der Gleichheit der Umschlagszahlen für ganze Gruppen von stickstoffhaltigen Körpern bietet sich hier auch die Möglichkeit einer annähernden Schätzung der Mengen etwa auftretender Eiweißkörper oder deren höheren Abbauprodukte.

Es ist seit langem bekannt⁸, daß sich in gewissen kolloiden Goldlösungen Schimmelpilze ansiedeln können. Die weitere Untersuchung dieser Erscheinung durch *v. Plotho*⁹ zeigte, daß auch eine Reihe anderer lebender Organismen unter bestimmten Bedingungen Gold aufzunehmen vermögen. Diese Erscheinungen erinnern weitgehend an Vitalfärbungen von Organen, und es ist in dieser Hinsicht interessant, daß auch im tierischen Organismus kolloides Gold in bestimmten Organen gespeichert wird. Die eingehende Untersuchung dieser Organe zeigte eine oft charakteristische Lagerung der Goldteilchen in den Präparaten, durch die sich Schlüsse ziehen lassen auf histologische Eigenarten gewisser Gewebsteile, die auf andere Weise bislang nicht festzustellen waren. Derartige Untersuchungen wurden besonders von *J. Voigt*¹⁰ ausgeführt, der

¹ *Zsigmondy* und *E. Joël*: Zeitschr. f. phys. Chemie **113**, 299 (1924).

² Vgl. *Zsigmondy*: Kolloidchemie V. Aufl., I. Teil, Kap. 80; und *E. Joël*: Das kolloide Gold in Biologie und Medizin VI. Abschnitt. Leipzig 1925.

³ Vgl. *Uhlenbruck*: Klinische Wochenschrift **5**, Nr. 16 (1926).

⁴ Vgl. *Zsigmondy* und *Thiessen*: Das kolloide Gold Kap. 32. Leipzig 1925.

⁵ Eine eingehende Übersicht der Literatur findet sich bei *E. Joël*: Das kolloide Gold in Biologie und Medizin 7. Abschnitt. Leipzig 1925.

⁶ *P. Uhlenbruck*: Klinische Wochenschrift **5**, Nr. 16 (1926) und *E. Joël*: Das kolloide Gold in Biologie und Medizin.

⁷ Vgl. *Zsigmondy* und *Thiessen*: Das kolloide Gold Kap. 34. Leipzig 1925.

⁸ *Zsigmondy*: Liebigs Annalen **301**, 29 (1898).

⁹ *v. Plotho*: Jahrb. d. Philos. Fakultät Göttingen. Landwirtsch. 1921, Nr. 28; und *E. Joël*: Das kolloide Gold in Biologie und Medizin 8. Abschnitt. Leipzig 1925.

¹⁰ *J. Voigt*: Das kolloide Silber, in Vorbereitung als Teil der Sammlung Koll. Forschung in Einzeldarstellung. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.

auch eine größere Zahl photographischer Abbildungen derartiger ultramikroskopischer Präparate veröffentlichte.

Auf die Anwendungen des kolloiden Goldes zur Blutmengenbestimmung, zur Untersuchung der Tektine und auf Versuche zur therapeutischen Benutzung sei hier nur hingewiesen. Eine eingehende Darstellung und umfangreiche Übersicht über die Literatur findet sich bei *E. Joël*: Das kolloide Gold in Biologie und Medizin. Leipzig 1925 (Bd. 2 der Sammlung: Kolloidforschung in Einzeldarstellungen).

91 a. Geschütztes kolloides Gold. (III. Aufl. Kap. 45 a.)

Nach der in Kap. 100 beschriebenen Methode hat *Paal* wasserlösliches kolloides Gold mit 80 bis 90 Proz. Au herstellen können.

Verfasser ging, um ein Trockenpräparat feinsten Zerteilung zu erhalten, von Verfahren 2 aus (Kap. 83) und stellte durch Reduktion mit Phosphor feinstteilige Goldsole her, bei denen die Konzentration des Goldes aber dreimal so groß gehalten wurde als bei Verfahren 2. Unmittelbar nach der Herstellung wurden sie mit gekochter Gelatine geschützt und hierauf nach äußerst sorgfältiger Reinigung (durch Dialyse und Ultrafiltration) eingedampft. Der grünlich glänzende Rückstand löste sich leicht in Wasser zu einer vollkommen klaren, tiefroten Flüssigkeit. Dieses Präparat mit 79,5 Proz. Au und 20,5 Proz. Gelatine wurde Herrn *Scherrer* zur Bestimmung der Teilchengröße mittels Röntgenstrahlen übergeben. Es war leider versäumt worden, die Teilchengröße gleich nach der Herstellung der schuttkolloidfreien Lösung nach der Keimmethode festzustellen, aber aus der Art der Darstellung waren Teilchen von 2 bis 3μ zu erwarten (S. 15), und die Untersuchung im Ultramikroskop, die einen nur schwachen Lichtkegel zu erkennen gab, deutete gleichfalls auf sehr kleine Teilchen unter 2 bis 3μ hin. Ein Teil der sorgfältigst gereinigten Lösung mit 0,562 g Au in 100 ccm wurde zur Messung des osmotischen Drucks in ein Osmometer gebracht. Der Druck betrug bei 8°C 3,1 cm Wassersäule, daraus ergibt sich eine Teilchenzahl von $7,9 \cdot 10^{16}$ pro ccm und (unter der Voraussetzung, daß der osmotische Druck nur von den Goldteilchen herrührt) eine Lineardimension $l = 1,6\mu$, also etwas kleiner als nach obiger Schätzung. Die Messung von *Scherrer* führte zu einem Werte $l = 1,86\mu$ (S. Fußnote 5, S. 15).

Resolubles Gold
feinster
Zerteilung.

Durch *Scherrers* Untersuchungen ist nicht nur festgestellt worden, daß auch kleinste Goldteilchen der kolloiden Goldlösungen (Au_F) dasselbe Raumgitter besitzen wie die großen Krystalle, sondern auch eine neue Methode zur Bestimmung der Größe von Primärteilchen gewonnen, die in glücklicher Weise die ultramikroskopische Methode ergänzt.

Teilchengröße.
Raumgitter.

Die Übereinstimmung zwischen der im Osmometer bestimmten Teilchengröße mit der von *Scherrer* gefundenen spricht dafür, daß die Gelatine sich nur wenig am Zustandekommen des osmotischen Drucks beteiligt hat¹.

¹ Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß durch wiederholtes Ultrafiltrieren und Waschen mit reinstem Wasser die Hauptmenge der zugesetzten Gelatine entfernt worden und nur die am Golde adsorbierte zurückgehalten worden war. Das verwendete Kolloidum war für Gelatine durchlässig.

Sammel-
krystallisation.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß Goldteilchen gleicher Größenordnung bei Abwesenheit von Schutzkolloiden gefällt, und nach dem Waschen mit Wasser, getrocknet, zu recht großen submikroskopischen Goldkryställchen zusammenwachsen.

b) Kolloides Platin.

Kolloides Platin ist auf chemischem Wege von *Lottermoser*¹ hergestellt worden durch Reduktion mit Formaldehyd, von *Gutbier*² durch Reduktion mit Phenylhydrazin, durch elektrische Zerstäubung im Lichtbogen von *Bredig*³.

Eigenschaften
des *Bredig'schen*
Hydrosols.

Wenn gut bereitet, stellt es eine braune, wenig getrübte Flüssigkeit dar, die bis 20 mg Platin auf 100 ccm Wasser enthält. Dieses Hydrosol ist berühmt geworden durch seine Anwendung als ausgezeichnete Katalysator. Es enthält Ultramikronen verschiedener Größe (z. B. zwischen 30 und 50 m μ), die das Licht weniger stark abbeugen als die Gold- oder Silberteilchen. Sie sind meist unscheinbar grauweiß gefärbt mit Nuancen nach Gelb oder Blau. In hohem Maße besitzen sie die dem kompakten Platin auch zukommende Eigenschaft, Wasserstoffsuperoxyd zu katalysieren. Diese Eigenschaft ist eingehend von *Bredig* und seinen Schülern (*Ikeda*, *Müller von Berneck* u. a.) studiert worden, und sie ist deshalb interessant, weil Blutkörperchen, Enzyme, Fermente ebenso wirken, und weil *Bredig* eine weitgehende Analogie im Verlauf der beiden Erscheinungen gefunden hat. Aus diesem Grunde nennt *Bredig* seine Hydrosole „anorganische Fermente“, obgleich viele, besonders die spezifischen Fermentwirkungen, dem Platin abgehen. Viele Substanzen, wie Blausäure, Schwefelwasserstoff usw., vermindern oder unterbrechen die Katalyse sowohl der Fermente wie der Platinteilchen.

Bredig hat im Verein mit seinen Mitarbeitern⁴ eine große Reihe von Versuchen über die katalytische Wirkung des Platinsols angestellt; die wichtigsten Resultate dieser Untersuchungen seien hier mitgeteilt.

92. Katalytische Wirkungen. (III. Aufl. Kap. 46.)

Zuerst wurde geprüft, welche Minimalmengen Platin ausreichen, um eine deutliche Wasserstoffsuperoxydkatalyse herbeizuführen. — Es zeigte sich, daß 1 Grammatom Platin in 7 Millionen Liter Wasser (2,8 mg in 100 Liter) noch eine sehr merkliche Beschleunigung des Wasserstoffsuperoxydzerfalls herbeiführt⁵. Es wurde ferner nachgewiesen, daß der Zerfall des Wasserstoff-

¹ *A. Lottermoser*: Anorganische Kolloide 1901, S. 33.

² *A. Gutbier*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 347 bis 356 (1902).

³ *G. Bredig*: Anorganische Fermente. Leipzig 1901, S. 30; Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 514 bis 515 (1898).

⁴ *G. Bredig*: Ibid. — *Bredig* und *R. Müller von Berneck*: Zeitschr. f. phys. Chemie **31**, 258 bis 353 (1899). — *Derselbe* und *K. Ikeda*: Ibid. **37**, 1 bis 68 (1901). — *Derselbe* und *W. Reinders*: Ibid. **37**, 323 bis 341 (1901).

⁵ Hierin wird Platin nach *Paal* und *Amberger* (Ber. **40**, 2201 bis 2208 [1907]) noch durch Osmium übertroffen, das in Verdünnung von 1 Grammatom auf 21 Mill. Liter Wasser noch stark katalytisch wirkt.

superoxyds bei der Platinkatalyse sich durch die für die Reaktionen erster Ordnung geltende Gleichung ausdrücken läßt. Ferner ergab sich, daß die Katalyse durch geringe Mengen von Alkali sehr bedeutend beschleunigt wird, und es ist bemerkenswert, daß eine derartige Beschleunigung auch bei Enzymen durch Alkalizusatz herbeigeführt wird. Größere Mengen Alkali bewirken hingegen eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Temperaturen zwischen 25 und 85° C gemessen worden, und zwar in schwach essigsaurer Lösung. Es zeigte sich, daß bei kurzer Vorwärmungsdauer und bei sonst gleichen Bedingungen die Konstanten nach bekannten Gesetzen der chemischen Kinetik annähernd in geometrischer Progression wachsen, nämlich für je 20° auf etwa das Dreifache. Pro 10° Temperaturintervall erhält man den Quotienten 1,7. Allerdings ergeben sich hier gewisse Schwankungen, welche in der Veränderung des Platinsols beim Erwärmen ihre Erklärung finden.

Einfluß der Temperatur.

Zu langes Erwärmen des Hydrosols muß vermieden werden, vermutlich weil dabei Teilchenvereinigung eintritt, welche die Aktivität der Platinflüssigkeit herabsetzt. So hat 1½stündige Vorerwärmung einer Platinflüssigkeit auf 65° C deren Aktivität im Verhältnis von 24 : 15 herabgesetzt. Ähnliches hatte aber bereits *Schoenbein*¹ bei organischen Enzymen beobachtet, worin sich wieder eine Analogie zwischen der Wirkung von Platin und von Enzymen auf Wasserstoffsuperoxyd ausprägt.

Vergiftungserscheinungen bei Platinsolen. Höchst bemerkenswert ist die Eigentümlichkeit, daß eine Reihe von Giften die katalytische Wirkung von Platinsolen weitgehend lähmt oder vollständig aufhebt, und zwar genügen minimale Mengen von Schwefelwasserstoff, Blausäure, arseniger Säure, Phosphor u. a. m. So vermag 1 Mol. SH₂ in 10 Millionen Liter Wasser noch eine deutlich verzögernde Wirkung auf die Metallkatalyse auszuüben. Ganz Ähnliches hat *Schoenbein*¹ bezüglich der wässerigen Auszüge von Pflanzenteilen (Kartoffelschale, Blätter von *Leontodon Taraxacum*) gefunden. Auch deren Wirksamkeit wird durch Schwefelwasserstoff augenblicklich gehemmt. Eine weitere Analogie zwischen Platin- und Fermentwirkung findet *Bredig* bei Blausäure. Es genügt 1 Mol. Blausäure in 20 Mill. Liter Wasser, um die Geschwindigkeit der Katalyse auf die Hälfte herabzusetzen. Geradeso wie bei Fermenten ist bei Platin die Lähmung eine vorübergehende. Allmählich erholt sich das Platinsol, und die Katalyse tritt wieder ein, zunächst aber verhältnismäßig langsam.

Wirkung der Blausäure.

Auch der Phosphor ist ein Platingift, und es genügen 0,00004 Mol. Phosphor im Liter, um die Katalyse auf ½ herabzusetzen.

Wirkung von Phosphor, CO usw.

Eigenartige Verhältnisse finden sich bei Kohlenoxyd: Schütteln des Platinsols mit Kohlenoxyd bedingt eine völlige Lähmung der Katalyse für etwa eine halbe Stunde. Dann tritt Erholung ein, und die Katalyse verläuft

¹ C. F. Schoenbein: Journ. f. prakt. Chemie (1) 89, 340 (1863).

Zsigmondy, Kolloidchemie. II. 5. Aufl.

schneller als vorher. Umgekehrt beschleunigt das Kohlenoxyd von Anfang an die Katalyse, wenn das Wasserstoffsuperoxyd von vornherein der Flüssigkeit zugesetzt war.

Sublimat wirkt in Verdünnungen von 1 Mol. auf $2\frac{1}{2}$ Millionen Liter Wasser stark lähmend auf die Katalyse. Eine Erholung der Platinflüssigkeit ist nicht beobachtet worden. Quecksilbercyanid, welches nach *Paul* und *Kroenig*¹ ein schwächeres Bakteriengift darstellt als das Chlorid, wirkt auch auf Platin weniger giftig als das letzte.

Durch diese Versuche ist eine weitgehende Analogie zwischen der Giftwirkung auf lebende Organismen und auf die Platinflüssigkeit nachgewiesen und damit in hohem Maße wahrscheinlich gemacht, daß es sich bei der Giftwirkung auch um eine Lähmung von Katalysatoren durch Fremdkörper handelt.

Aus einem Vortrag von *A. de Gregorio Rocasolano*², der sich neuerdings mit der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch kolloides Platin befaßt hat, entnimmt Verfasser folgendes:

Schutzkolloid, z. B. Gelatine, verzögert bedeutend die Wasserstoffsuperoxydkatalyse, Erwärmen beschleunigt sie, wie schon *Bredig* gefunden hat. Die nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnete Konstante *K* erweist sich unter den Versuchsbedingungen, die *Rocasolano* eingehalten hat, als nicht konstant. Ihre Größe ist abhängig vom H_2O_2 - und OH-Gehalt der Lösung. Bei der Zerstäubung von Platin in Wasser entwich hauptsächlich Wasserstoff, während Sauerstoff vom Platin festgehalten wird. Das Vorhandensein von Platinoxiden³ an der Platinoberfläche wird dadurch wahrscheinlich gemacht. Es ist naheliegend, diesen Oxyden die katalytische Wirksamkeit zuzusprechen; diese Auffassung wurde durch zahlreiche Versuche gestützt. Glühen des Platinkoagulums, ferner Behandlung mit Jodkalium verringert die Katalyse außerordentlich stark. Ein Teil des sorbierten Sauerstoffes ist wahrscheinlich in den Platinteilchen eingeschlossen und dadurch unwirksam.

Manche der Giftwirkungen konnten auf Grund dieser Anschauungen erklärt werden.

c) Kolloides Silber.

Lange Zeit schien es, als sei im Gegensatz zu Gold oder Platin das Silber in kolloider Zerteilung nur bei Anwesenheit von Schutzkolloiden in Form guter gleichteiliger Präparate zu erhalten. Die Verfahren, in denen ohne derartige Schutzstoffe gearbeitet wurde, blieben dabei im wesentlichen auf die Zerstäubung metallischen Silbers im elektrischen Lichtbogen⁴ und auf die Reduktion von Silberoxyd in wässriger Suspension durch gasförmigen Wasserstoff⁵ beschränkt. Es ist jedoch außerordentlich schwer, nach diesen

¹ *Th. Paul* und *B. Kroenig*: Zeitschr. f. phys. Chemie **21**, 414 bis 450 (1896).

² Göttinger Nachrichten. Math.-phys. Kl. 1924.

³ Vgl. *Lo. Wöhler*: Zeitschr. f. Elektrochemie 1909, S. 769.

⁴ *G. Bredig*: Anorganische Fermente 1901, S. 31.

⁵ *V. Kohlschütter*: Ztschr. El. Ch. **14**, 49—63 (1908).

beiden Methoden annähernd gleichteilige Hydrosole mit reproduzierbarer Teilchengröße und praktisch gleichbleibenden Eigenschaften zu gewinnen.

Diesem Ziele näher zu kommen, gelang durch Anwendung von Keimen bei der Herstellung von Silberhydrosolen¹. Fügt man zu einem verdünnten silberhaltigen Reduktionsgemisch² Goldkeime (Au_p) in wechselnden Mengen, so lösen diese in der Tat die Reduktion aus, die sonst spontan nicht merklich eintritt, und führen zu einer Reihe von Silberhydrosolen abgestufter Teilchengröße.

*Voigt*³ machte in Gemeinschaft mit *J. Heumann* von dieser Erfahrung Gebrauch mit der Modifikation, daß er als Keime die Teilchen eines besonders feinteiligen Silberhydrosols verwandte. Dieses wurde analog dem Au_p dargestellt durch Reduktion sehr verdünnter Lösungen von Silberoxyd (10 mg Ag in 1000 ccm) mit in Äther gelöstem Phosphor. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Präparate sind sehr feinteilig, erscheinen prächtig hell bernsteingelb in der Durchsicht und zeigen eine schwach blaue Opaleszenz im auffallenden Licht. Im Ultramikroskop zeigen sie einen nicht auflösbaren blauen Lichtkegel. Diese Präparate sind, bei Luftabschluß in sauberen Gefäßen aus Jenaer Glas aufbewahrt, sehr haltbar, können leicht mit reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden und bewährten sich ausgezeichnet als Keime zur Darstellung von schutzkolloidfreien Silberhydrosolen abgestufter Teilchengröße.

Um diese zu erhalten, wurde ebenfalls von sehr verdünnten wässrigen Lösungen von Silberoxyd ausgegangen (10 mg in 1000 ccm). Zur Reduktion wurden u. a. Hydroxylamin und Hydrazin angewandt. Die entstehenden Hydrosole sind je nach der angewandten Keimmenge hell bernsteingelb (feinteilig) bis braungelb (gröberteilig) im durchfallenden Licht. Die Präparate erweisen sich bei der ultramikroskopischen Betrachtung als ziemlich gleichteilig und sind gut reproduzierbar.

Außer Silber enthalten sie ebenso wie das als Keimflüssigkeit benutzte Präparat vielfach eine geringe Menge unreduziertes Silberoxyd.

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen mit derartigen relativ reinen, verhältnismäßig gleichteiligen, reproduzierbaren Silberhydrosolen variierbarer Teilchengröße werden diese ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial darstellen für die Untersuchung der Eigenschaften ungeschützter Silberhydrosole.

Da bei der Konzentrierung derartiger Präparate Koagulation eintritt und sie sehr empfindlich gegen Elektrolyte sind, wird es nötig sein, diese Hydrosole vor der Anwendung für biologische und medizinische Zwecke mit einem Schutzkolloid zu versetzen. Vor den gewöhnlichen geschützten Handelspräparaten des kolloiden Silbers haben sie jedoch den Vorteil bekannten Zerteilungsgrades und relativ guter Gleichteiligkeit. Für die Untersuchung

¹ Vgl. *Zsigmondy*: Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. 1916, S. 11.

² Dieses enthielt Silbernitrat und Formaldehyd und wurde durch Ammoniak alkalisch gemacht.

³ *J. Voigt* und *J. Heumann*: Ztschr. f. anorg. Chemie 1927 u. Monographie von *Voigt*: „Das kolloide Silber“, Herausgeber *R. Zsigmondy*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

einschlägiger biologischer Fragen stellen demnach diese Präparate auch nach dem Schützen und gegebenenfalls nach dem Konzentrieren ein besonders geeignetes definiertes Material dar.

93. *Bredigs* kolloides Silber. (III. Aufl. Kap. 47.)

Möglichst elektrolytfreies kolloides Silber läßt sich nach dem Verfahren von *Bredig*¹ durch Zerstäubung von Silberdrähten in reinem Wasser herstellen; die betreffenden Hydrosole sind meist sehr trüb, von grauer Farbe, zuweilen auch rehfärbig. Ein Teil des Silbers scheint darin in Form von Silberverbindungen vorhanden zu sein. Im Ultramikroskop gewährt das *Bredigsche* Silber wie auch viele andere Sorten kolloiden Silbers einen glänzenden Anblick: blau-, rot-, purpurfarbig und violett leuchtende Scheibchen bewegen sich mit großer Lebhaftigkeit im Innern der Flüssigkeit.

Kolloides Silber zeigt neben kolloidem Natrium überhaupt die mannigfaltigsten und reinsten Farben unter allen ultramikroskopischen Objekten. Würde nur eine Sorte von gefärbten Submikronen vorhanden sein, z. B. nur blaue, so würde das Silber im durchfallenden Lichte annähernd in der Komplementärfarbe, also gelb oder braun, erscheinen; da aber im *Bredigschen* Silber die verschiedenartigst gefärbten Teilchen vorhanden sind, so ergänzen die verschiedensten Farben einander, und die ganze Flüssigkeit erscheint im auffallenden Lichte grau. Manchmal herrscht eine Teilchenfarbe, z. B. Blau, vor; dann erscheint die Flüssigkeit braun².

94. Kolloides Silber nach *Kohlschütter*. (III. Aufl. Kap. 48.)

Eine andere Methode, recht reines kolloides Silber herzustellen, hat *Kohlschütter*³ aufgefunden, der silberoxydhaltiges Wasser mit Wasserstoff behandelte. Bei 50 bis 60° C trat Reduktion des Ag_2O zu Ag ein unter Spiegel- und Hydrosolbildung. Die Reduktion tritt nach *Kohlschütter* aber nur an den Gefäßwandungen ein, nicht im Innern der Flüssigkeit⁴. Auch bei Gegenwart von Keimen, die eine Spiegelbildung vollständig verhindern, besteht dieser Einfluß der Gefäße auf die Farbe⁵.

Durch Behandlung der noch mit AgOH verunreinigten Silberhydrosole mit Wasserstoff in Platingefäßen konnte eine weitgehende Reinigung erzielt werden. Die Leitfähigkeit ging dabei auf etwa den zehnten Teil des ursprüng-

¹ G. *Bredig*: Anorganische Fermente. Leipzig 1901, S. 31.

² Die erwähnte Regel bezieht sich nur auf Hydrosole, in welchen das Silber ausschließlich in Form von Submikronen vorhanden ist; es gibt Silberlösungen mit so kleinen Amikronen, daß deren abgebeugtes Licht kaum zu erkennen ist; sie sind im durchfallenden Licht meist intensiv gelb oder braun gefärbt. Ist solchem Silber eine gröbere Zerteilung mit Submikronen beigemischt, so können sie die verschiedensten Farben besitzen, ohne die braune Farbe der Lösung merklich zu beeinflussen.

³ V. *Kohlschütter*: Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 49 bis 63 (1908).

⁴ Nach *Wo. Pauli* sind aber bei der Reduktion gewisse Verunreinigungen des Wasserstoffs z. B. durch SH_2 erforderlich.

⁵ Vgl. *J. Voigt*: Das kolloide Silber. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen von *R. Zsigmondy*. Leipzig (noch nicht gedruckt).

lichen Wertes zurück und blieb konstant, wenn sie ungefähr das Dreifache der Leitfähigkeit des angewendeten Wassers hatte ($\kappa_{25} = 4$ bis $8 \cdot 10^{-6}$).

Auch die gereinigten Lösungen enthielten stets noch etwas Silberhydroxyd. Die Reinigung des Sols von Elektrolyten mit Wasserstoff ist demnach eine sehr weitgehende; diese Methode ist um so wertvoller, als die Reinigung im Dialysierschlauch mehrfach zu sofortiger Koagulation geführt hatte.

95. Andere Formen kolloiden Silbers (Silberspiegel). (III. Aufl. Kap. 49.)

Auf eine interessante Studie von *Kohlschütter*¹ über mannigfache Formen, die metallisches Silber je nach der Art seiner Ausscheidung annehmen kann, sei hier aufmerksam gemacht.

In verdünnten Gasen erhält man durch Glimmentladung Zerstäubung und Abscheidung des Silbers, die von der Dichte des anwesenden Gases abhängig sind derart, daß die feineren Zerteilungen in schweren Gasen erhalten werden, die gröberen in leichten (Argon gibt feinere Niederschläge als Wasserstoff).

Bei der Reduktion des Silbers aus ammoniakalischer Lösung mit Aldehyd können harzartige Umwandlungsprodukte des Aldehyds eine Rolle spielen und die gleichmäßige Verteilung des Silbers begünstigen.

Obgleich diese Silberspiegel im Mikroskop homogen erscheinen, ist ihre Silberspiegel. disperse Natur im Ultramikroskop sofort zu erkennen, selbst dann noch, wenn die metallische Leitfähigkeit bereits auf einen im Ultramikroskop nicht mehr nachweisbaren Zusammenhang der Ultramikronen schließen läßt. Man kann nach *Kohlschütter* in allen diesen Fällen zunächst atomistische Zerteilung und nachträgliche Kondensation des Silbers annehmen. Diese wird beeinflusst durch die Gegenwart fremder Stoffe.

Zur Reduktion von ammoniakalischen Silberlösungen mit Aldehyd ist noch folgendes zu bemerken. Ammoniak wirkt spezifisch gegen die spontane Keimbildung, stört aber das Wachstum der Keime nicht (vgl. Kap. 83, S. 14). Dies erschwert die Bildung von kolloidem Silber innerhalb der Lösung. In recht verdünnten Lösungen tritt bei der Aldehydreaktion (unter bestimmten Bedingungen) überhaupt keine Reduktion von Silber ein, sofern Keime fehlen; setzt man diese aber zu, dann geht die Reduktion glatt vonstatten. Selbst Goldkeime wirken auslösend auf derartige Silberreduktionsgemische ein². Man erhält dann je nach der Zahl der zugesetzten Keime feinere oder weniger feine kolloide Silberlösungen, deren Silberteilchen je einen Kondensationskern aus Gold tragen. Ohne Keime bleiben die Lösungen monatelang farblos, und Reduktion zu Silber ist überhaupt nicht zu beobachten.

Bei konzentrierteren ammoniakalischen Lösungen von Silbernitrat und entsprechendem Überschuß von Aldehyd wird nun auch ohne die Anwendung von Keimen Reduktion eintreten, und zwar dort, wo der Bildung der neuen Phase (Ag) der geringste Widerstand entgegensteht; das ist in der Regel

¹ V. *Kohlschütter*: Koll.-Zeitschr. **12**, 285 bis 296 (1913).

² R. *Zsigmondy*: Zeitschr. f. phys. Chemie **56**, 77 (1906).

an den Grenzflächen gegen feste Phasen, hier also an der Glaswand der Fall. Ebendort werden bevorzugte Stellen sein, welche die Abscheidung der ersten Keime begünstigen, und damit läßt sich die ultramikroskopische Inhomogenität der Silberspiegel erklären.

Ein zweites Moment, das andererseits zu makroskopischer Gleichförmigkeit des Spiegels führt, ist wohl in der von *Kohlschütter* erwähnten Bildung von Aldehydharzen u. dgl. zu sehen, die einer ausgesprochenen Krystallisation und damit einer gröberen Inhomogenität entgegenwirken. Verschiedene Reduktionsmittel geben Spiegel von verschiedenem Aussehen; man kann die Spiegel beeinflussen durch Zusätze von gewissen kolloiden Oxyden und Hydroxyden.

d) Andere kolloide Metalle.

Nach einer von *The Svedberg*¹ angegebenen Methode kann man alle möglichen Metallsole, sowohl Hydro- wie Organosole, erhalten. *Svedberg* zerstäubt die Metalle mit Hilfe eines Funkeninduktoriums. Unter Anwendung eines geeigneten Apparates und sorgfältigst gereinigten Äthyläthers, Pentans usw. als Dispersionsmittel gelingt ihm bei guter Kühlung sogar die Darstellung kolloider Alkali- und Erdalkalimetalle.

Die folgende Tabelle 22 enthält einige Angaben über die Farbe der Äthyläthersole von Alkalimetallen kleineren und größeren Dispersitätsgrades zugleich mit der Farbe des betreffenden Metaldampfes.

Tabelle 22.

Metall	Farbe des Äthyläthersols		Farbe des Metaldampfes
	kleinere Teilchen	größere Teilchen	
Li	Braun	Braun	—
Na	Purpur-Violett	Blau	Purpur
K	Blau	Blaugrün	Blaugrün
Rb	Grünlichblau	Grünlich	Grünlichblau
Cs	Blaugrün	Grünlichgrau	—

Das Absorptionsmaximum des Natriumkolloids wandert bei der Koagulation von Gelbgrün nach Rot, ähnlich wie das des kolloiden Goldes.

Die relative Stabilität der Organosole nimmt ab vom Natrium zum Caesium.

Svedberg hat dann noch eine Reihe anderer Metalle (Mg, Cu, Cd, Hg usw.) insbesondere in Isobutylalkohol zerstäubt und deren Stabilität untersucht (l. c.).

¹ *The Svedberg*: Ber. 38, 3616 bis 3620 (1905); 39, 1705 bis 1714 (1906); Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Upsala 1907.

2. Geschützte Kolloide.

Aus jedem reinen kolloiden Metall läßt sich durch Hinzufügen von Schutzkolloid ein reversibles Kolloid herstellen. Gewöhnlich geht man nicht diesen Weg, sondern setzt das Schutzkolloid gleich bei der Reduktion des Metalls zu, oder man reduziert, wie bei *Leas* kolloidem Silber, unter Verhältnissen, welche die Entstehung eines Schutzkolloids begünstigen.

Daß die Schutzwirkung gegenüber fertigen kolloiden Metallen anderer Art ist als die Schutzwirkung bei der Herstellung kolloider Metalle, habe ich schon in meiner Monographie: „Zur Erkenntnis der Kolloide“¹ kurz dargetan. Diese Ausführungen sind bisher, wie es scheint, übersehen worden, und ich möchte noch einmal auf dieselben hinweisen, da die Identifikation der beiden Arten von Schutzwirkung eine kleine Verwirrung bezüglich des Begriffes „Schutzkolloid“ herbeigeführt hat.

Im folgenden seien zunächst die *Leas*chen Modifikationen des kolloiden Silbers besprochen, bei welchen die Konzentration des Metalls im Trockenrückstand bis zu 99 Proz. getrieben werden kann, welche also den reinen Metallkolloiden sehr nahe stehen. Von anderen an Schutzkolloid reicheren Metallen werden insbesondere einige *Paalsche* kolloide Metalle als Beispiel näher besprochen werden.

96. *Leas* kolloides Silber. (III. Aufl. Kap. 50.)

Im Jahre 1889 veröffentlichte *Carey Lea*² seine Beobachtungen über eine wasserlösliche Modifikation des metallischen Silbers. Die betreffende Publikation hat seinerzeit nicht geringes Aufsehen erregt und die allgemeine Aufmerksamkeit auf ein neues, interessantes Gebiet gelenkt.

Es war in hohem Maße auffallend, daß ein Metall wie Silber, dessen Unlöslichkeit von alters her bekannt war, nun in einer neuen, wasserlöslichen Form vorlag; allerdings konnte das allotrope Silber, wie *Lea* seine wasserlöslichen Präparate (und auch einige unlösliche) nannte, nicht im Zustande vollständiger Reinheit hergestellt werden, sondern nur mit einem Gehalt von etwas über 97 Proz. Silber; der Rest bestand aus einer kolloiden Verbindung von Citronensäure und Eisen.

Lea stellt sein allotropes Silber (A) her, indem er 200 ccm einer 10 proz. Silbernitratlösung mit einem Gemisch von 200 ccm einer 30 proz. Eisenvitriollösung, 250 ccm einer 40 proz. Natriumcitratlösung und 50 ccm einer 10 proz. Ätznatronlösung in der Kälte versetzt. Der violette Niederschlag wird abfiltriert und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung der Verunreinigungen mehrfach mit salpetersaurem Ammon gefällt. Die schließlich hergestellte Lösung des kolloiden Silbers kann eingetrocknet werden und

Citratverfahren
Modifikation A.

¹ Jena 1905, S. 144.

² *M. Carey Lea*: Amer. Journ. of Sc. [3] 37, 476 bis 491 (1889). Siehe auch *Ca. Lea*: Kolloides Silber und die Photohaloide. Dresden 1908. Deutsch von *Lüppo-Cramer*.

bildet eine metallglänzende Masse, die, wie schon erwähnt, der Hauptsache nach aus Silber besteht.

Der früher öfter geäußerten Annahme, daß anorganische Kolloide allotrope Modifikationen der betreffenden Körper darstellen, hat *Lea* sich angeschlossen, nachdem er gezeigt hatte, daß die wässerige Lösung kolloid ist, also nicht durch Membranen diffundiert und sich durch Dialyse von Elektrolyten befreien läßt. Er bezeichnete demnach sein wasserlösliches kolloides Silber als allotropes.

Auch heute können wir nicht mit Sicherheit sagen, ob das kolloide Silber nicht tatsächlich eine instabile Modifikation des gewöhnlichen enthält. Es sind nur Wahrscheinlichkeitsgründe gegen die Annahme *Leas* angeführt worden, denen andere für dieselbe entgegengestellt werden können. Namentlich *Barus* und *Schneider*¹ haben ausgeführt, daß man auch ohne die Annahme allotroper Modifikationen die selbständige Zerteilung des kolloiden Silbers in Wasser aus der von vornherein vorhandenen feineren Verteilung des Metalls ableiten kann, ebenso sein Verhalten gegen Elektrolyte und manches andere. Man braucht also nach *Barus* und *Schneider* nicht Allotropie des Silbers anzunehmen; damit ist aber kein Beweis gegen das Vorhandensein einer allotrophen Modifikation gegeben.

Die von *Scherrer* festgestellte Identität des Raumgitters von Kollargolteilchen mit dem größerer Silberkrystalle spricht allerdings gegen Allotropie des kolloiden Silbers, wenigstens in diesem speziellen Falle.

*Pranges Hydro-
sol.*

Ein Jahr später hat *Prange*² die Versuche *Leas* wiederholt. *Prange* gab eine besondere Abänderung der *Leas*chen Methode zur Herstellung des kolloiden Silbers an und machte insbesondere die Beobachtung, daß gut vorbereitetes Silberhydrosol das Tyndallsche Phänomen nicht zeigt, eine Beobachtung, die von *Stoeckl* und *Vanino*³ irrig dahin gedeutet wurde, daß das kolloide Silber zirkular polarisiertes Licht diffus zerstreue. Von zirkular polarisiertem Lichte ist nach neueren Beobachtungen überhaupt nichts zu merken, ebenso wenig von elliptisch polarisiertem. Es handelt sich bei Hydrosolen der Metalle wie auch bei allen anderen immer um ganz oder teilweise linear polarisiertes Licht. Der Versuch von *Prange* wie auch ein ähnlicher von *Carey Lea*⁴ zeigen vielmehr, daß das kolloide Silber ebenso wie auch das kolloide Gold sich in einer nahezu oder ganz optisch leeren Form herstellen läßt⁵.

Prange konnte nach seinem Verfahren Silberlösungen herstellen, die beinahe 0,4 g Silber im Liter enthielten und außerordentlich empfindlich gegen den Einfluß fällender Substanzen waren. Nicht nur Elektrolyte, sondern auch

¹ *C. Barus* und *E. A. Schneider*: Zeitschr. f. phys. Chemie **8**, 278 bis 298 (1891).

² *J. A. Prange*: Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **9**, 121 bis 133 (1890); *J. B.* 1890, S. 634.

³ *K. Stoeckl* und *L. Vanino*: Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, 98 bis 112 (1899).

⁴ *M. Carey Lea*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 341 (1894).

⁵ Dasselbe geht aus einer Arbeit von *Sven Odén* [Zeitschr. f. phys. Chemie **78**, 682 bis 707 (1912)] hervor. Die von ihm ausgesprochene Vermutung, daß die polychromen Teilchen ihre Farbe im allgemeinen einer Oberflächenänderung verdanken, scheint mir nicht genügend begründet.

Quarz und Graphit koagulieren das Hydrosol, wobei nach *Prange* eine ganz beträchtliche Wärmeentwicklung zu beobachten ist.

Mit der Reinigung des kolloiden Silbers hat sich besonders *E. A. Schneider*¹ befaßt. *Schneider* verfährt nach der Vorschrift von *Carey Lea* und befreit den Niederschlag von der Hauptmenge der Flüssigkeit durch Absaugen derselben auf einem Papierfilter. Dieser Niederschlag wird in Wasser gelöst (1,7 Proz. Ag) und wird unter Umschütteln mit Alkohol gefällt. Das auf diese Weise hergestellte kolloide Silber kann nochmals in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt werden. Reinigung
des kolloiden
Silbers.

*Schneider*² hat auch gezeigt, daß man Organosole des Silbers herstellen kann, z. B. das Alkosol und das Glycerosol. Er gewinnt das Alkosol durch Dialyse des Hydrosols gegen absoluten Äthylalkohol oder auch durch Fällen des Hydrosols mit einer größeren Menge von Alkohol und Auflösen des Niederschlags in absolutem Alkohol nach partiellem Trocknen auf porösen Tonplatten. Auf diese Weise kann man sowohl weinrote wie chlorophyllgrüne Lösungen des Silbers erhalten, die dann interessante Reaktionen gegen verschiedene organische Lösungsmittel aufweisen³. Organosole.

Auch das nach *Carey Lea* dargestellte Hydrosol des Silbers zeigt ganz eigenartige Reaktionen, die noch der näheren Aufklärung bedürfen.

Von den übrigen mannigfachen Formen des kolloiden Silbers möge noch die goldgelbe (Modifikation C von *Ca. Lea*) erwähnt werden, die durch Zusammengießen zweier Lösungen a) und b) erhalten wird. a) enthält 200 ccm einer 10proz. Silbernitratlösung, 200 ccm einer 20proz. Lösung von Rochellsalz (Seignettesalz) und 800 ccm destillierten Wassers; b) dagegen 107 ccm einer 30proz. Lösung von Eisenvitriol, 200 ccm einer 20proz. Lösung von Rochellsalz und 800 ccm destillierten Wassers. Leas
Modifikation C.

Die zweite Lösung, die erst unmittelbar vor dem Gebrauche gemischt werden darf, wird unter stetem Rühren in die erste gegossen. Ein zuerst glitzernd rotes, dann schwarz werdendes Pulver fällt aus, das auf dem Filter ein Aussehen wie Bronze hat. Nach dem Waschen muß es im breiigen Zustande auf Uhrgläsern oder flachen Glasscherben ausgebreitet werden, um von selbst zu trocknen. Dieses Silber trocknet zu Klumpen, welche dem Gold durchaus ähneln. Streicht man die breiige Masse auf Glanzpapier, so trocknet sie mit dem Glanz von Blattgold ein; auf Glas erhält man schöne goldfarbige Spiegel. Zu weit gehendes Waschen erteilt der Farbe einen Bronzeton. Dieses Präparat enthält nahezu 99 Proz. Silber. Es ist in Wasser unlöslich, zeigt aber eine Reihe interessanter Reaktionen: Oxydationsmittel und Alkalisulfat erzeugen zuweilen prächtige Interferenzfarben. (Besonders geeignet dazu ist eine verdünnte Lösung von Ferrieyankalium.)

Durch Druck wird das Silber in normales verwandelt, das dann weiß, oft auch schwarz gefärbt ist, letzteres, wenn das Präparat nicht rein ist. Erwärmen verwandelt das goldfarbige in helleres Silber, das dann die erwähnten

¹ *E. A. Schneider*: Ber. **25**, 1281 bis 1284 (1892).

² *E. A. Schneider*: Ber. **25**, 1283 (1892).

³ *E. A. Schneider*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 339 (1894).

Reaktionen mit Oxydationsmitteln nicht mehr zeigt. Ähnlichen Einfluß haben dauernde Belichtung und Elektrizität, sowie dauernde Erschütterungen.

Proben goldfarbigen Silbers, die lose in einem Glase eingeschlossen eine Reise von 2400 Meilen zurückgelegt hatten, verwandelten sich dabei in weißes Silber, während andere Proben, in welchen der leere Raum der Probierröhre mit Baumwolle ausgefüllt worden war, derart, daß die Teilchen sich nicht gegenseitig reiben konnten, unverändert blieben¹.

97. Krystallisation. (III. Aufl. Kap. 51.)

Lea setzte eine ungereinigte rote Lösung (der Form A) in verkorkter Flasche beiseite. Nach einigen Wochen zeigte sich die Bildung eines krystallinischen Bodensatzes, der unter der Lupe kurze schwarze Nadeln und dünne Prismen aufwies. Durch Hinzufügen von Wasser wurde die Form der Kry-

stalle zerstört; sie gingen aber nicht in Lösung, und die Mischung trocknete zu einer grünen glänzenden Masse ein.



Fig. 39². Kryställchen aus
*Lea*s Silber.

Diese Beobachtung *Lea*s ist sehr interessant, weil sie darauf hindeutet, daß ultramikroskopische Krystalle sich vergrößern, und daß das Wachstum bis zur Ausbildung makroskopischer Krystalle fortschreitet.

Die Veränderlichkeit durch Wasser ist vielleicht auf Einschlüsse wasserlöslicher Substanzen zurückzuführen. Dieses Verhalten erinnert bis zu einem gewissen Grade an das des krystallisierten Eiweiß, welches gleichfalls die Fähigkeit besitzt, in reinem Wasser zu quellen.

Ferner ist es *Ambronn*³ gelungen, äußerst dünne, mikroskopische Krystalle zu züchten, die einen ähnlichen Pleochroismus wie die gedehnte silberhaltige Gelatine besaßen, und die zuweilen unter Änderung ihrer Begrenzungsflächen in isotrope Krystalle sich umwandelten.

Das Heranwachsen der Ultramikronen in gold- oder silberhaltigen Reduktionsgemischen ist ja bekannt. Bei kolloidem Silber scheint die Neigung, zu größeren Krystallen heranzuwachsen, besonders ausgeprägt zu sein, was zum Teil wohl auf seine größere Löslichkeit zurückzuführen ist und auf vorhandene Beimengungen. In einem $\frac{3}{4}$ Jahre alten Silbersol nach *Lea* konnte Verfasser eine Unzahl glitzernder Flitter bemerken, die bei mikroskopischer Untersuchung sich ebenfalls als Krystalle erwiesen. Es waren meist drei- oder sechsstrahlige Sternchen, ähnlich den einfachsten Schneeflocken bis zu $\frac{1}{4}$ mm Größe (Fig. 39).

¹ *M. Carey Lea*: Kolloides Silber und die Photohaloide. Deutsch von *Lüppo-Cramer*. Dresden 1908, S. 100.

² Aus Zweckmäßigkeitsgründen erfolgt die Nummerierung der Figuren im Anschluß an die letzte Figur des ersten Bandes der V. Auflage.

³ *H. Ambronn*: Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 22, 349 bis 355 (1905).

Auch *v. Weimarn*¹ hat eine ähnliche Beobachtung gemacht. Er erklärt das Wachstum der Krystalle aus dem Zusammentritt ultramikroskopischer Kryställchen zu größeren, mikroskopischen.

Im Gegensatz zu den von *Lea* beobachteten haben die hier beschriebenen Krystalle aber nicht die Fähigkeit, in Wasser zu quellen. Sogar aus einem schwammigen Niederschlage von Silber unter Wasser entstehen zuweilen nach einigen Monaten massenhaft Silberkryställchen.

*Kohlschütter*², der das Verhalten des *Leaschen* Silbers näher untersucht hat, führt das Wachstum der Krystalle auf elektrische Vorgänge zurück, die durch Verunreinigungen des kolloiden Silbers namentlich durch Ferriverbindungen begünstigt werden.

98. Technisches kolloides Silber. (III. Aufl. Kap. 52.)

Technisches kolloides Silber, als *Argentum Credé* zu medizinischen Zwecken verwendet, wurde früher nach einem dem *Leaschen* ähnlichen Verfahren hergestellt. (Das gegenwärtig im Handel vorkommende, viel haltbarere „Collargol“ enthält ein organisches Schutzkolloid.)

Mit technischem kolloiden Silber der ersten Art haben *Lottermoser* und *v. Meyer*³ eine Reihe von Fällungsversuchen angestellt und gefunden, daß alle Elektrolyte fällend wirken, ferner, daß Alkali- und Erdalkalisalze derjenigen Säuren, welche unlösliche Silbersalze besitzen, das Gel des Silbers in unlöslicher Form niederschlagen. Die Alkalisalze der Säuren, welche lösliche Silbersalze bilden, schlagen dagegen das lösliche Silber nieder⁴. Schwermetallchloride verwandeln das kolloide Silber in Chlorsilber.

Lottermoser und *v. Meyer* fanden ferner die interessante Tatsache, daß Eiweiß, Leim, Gummi usw. das kolloide Silber gegen die fällende Wirkung von Elektrolyten schützen. Heutzutage wissen wir, daß es sich dabei um eine ganz allgemeine Eigenschaft der Schutzkolloide handelt.

Medizinische Anwendung. Kolloides Silber (insbesondere *Argentum Credé* und neuerdings *Collargol*, *Protargol* usw.) wird zu medizinischen Zwecken verwendet und darum fabrikmäßig hergestellt. Collargol usw.

Man injiziert intravenös, oder man verwendet kolloides Silber in Salbenform zu äußerlichem Gebrauch bei akutem Rheumatismus, Pneumonie, Pyämie usw. Über die Heilerfolge, die von einigen Medizinern sehr gerühmt werden, sind die Anschauungen noch geteilt. Medizinische Anwendungen.

Dies dürfte zum Teil, wie *Wolfrom*⁵ hervorhebt, auf die Verschiedenartigkeit der verwendeten Präparate zurückzuführen sein. Nur die Präparate mit feiner zerteiltem Silber sind wirksam, nicht die teilweise oder ganz koagulierten. *Wolfrom* rühmt besonders die sehr günstige Wirkung bei Eiter-

¹ *P. P. von Weimarn*: Koll.-Zeitschr. 5, 62 (1909).

² *V. Kohlschütter* und *K. Stock*: Zeitschr. f. Elektrochemie 28, 554 (1922).

³ *A. Lottermoser* und *E. v. Meyer*: Zeitschr. f. prakt. Chemie (2) 56, 241 bis 247 (1897); 57, 450 bis 543 (1898).

⁴ Andere Arten kolloiden Silbers werden auch von diesen Salzen koaguliert; je reiner das Hydrosol, um so leichter ist es im allgemeinen koagulierbar.

⁵ *G. Wolfrom*: Münch. med. Wochenschr. 56, 1377 bis 1382 (1909).

kokkeninfektion, auch bei eitriger Angina, ferner in vielen Fällen von Gelenkaffektionen¹.

Im Zusammenhang mit der medizinischen Wirksamkeit der feineren Präparate steht die Beobachtung von *V. Henri*, daß viele Bacillen in ihrem Wachstum gehemmt werden durch feinkörniges Silbersol (Verdünnung 1 zu 50 000 noch sehr wirksam), nicht aber durch grobkörniges Silber.

Eine kritische Bearbeitung dieses Materials hat *Voigt*² begonnen. Aus den bisher erschienenen Publikationen sei nur kurz folgendes mitgeteilt. Injiziert man Versuchstieren intravenös kolloides Silber, so wird dieses in verschiedenen Organen gespeichert, am meisten in Leber, Milz und Knochenmark. Dies wurde sowohl durch quantitative Analyse, wie auf Grund einer besonderen ultramikroskopischen Untersuchung festgestellt. Mit Hilfe seiner ultramikroskopischen Methode konnte *Voigt* die räumliche Verteilung des Silbers in den einzelnen Organen feststellen; durch sie ist auch die Möglichkeit gegeben, ultramikroskopische Zirkulationswege kennenzulernen, die der direkten mikroskopischen Beobachtung unzugänglich sind. Im übrigen sei auf die demnächst erscheinende Monographie von *J. Voigt*³ verwiesen.

99. Farbenänderungen des kolloiden Silbers. (III. Aufl. Kap. 52 a.)

Lippmannsche
Platten.

Lippmannsche entwickelte Bromsilber-Gelatineplatten ändern ihre Farbe beim Eintrocknen und Anfeuchten im gleichen Sinne wie Goldgelatinepräparate, was bei beiden Präparaten auf Änderung der Teilchenabstände innerhalb mikroskopischer und submikroskopischer Aggregate von kleineren Metallteilchen zurückzuführen ist⁴.

Farbänderung
beim
Eintrocknen.

Die reversible Farbänderung beim Eintrocknen ist stets mit Erhöhung und Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen das rote Ende des Spektrums und mit Verbreiterung des Absorptionsbandes verbunden.

Gelbe, schuttkolloidhaltige Silbersole können so ihre Farbe in der Durchsicht nach Rot und Violett, rote nach Violett und Blau verschieben.

Farbwandlung
beim Wachstum
der gelatine-
haltigen Keime.

Wird Silber nach *Lüppo-Cramer*⁵ bei Gegenwart von Silberkeimen und Gelatine reduziert, so erhält man, solange viele Keime vorhanden sind, die wenig heranwachsen, gelbe Hydrosole; nimmt man weniger Keime, an denen sich mehr Silber anlagert, so erhält man rote und bei noch geringerem Keimgehalt violette und blaue Hydrosole.

Näheres über die Farbwandlungen, die *Lüppo-Cramer* bei seinen schönen Untersuchungen gefunden hat, siehe III. Aufl., Kap. 52 a.

¹ Neue Literatur s. b. *Voigt*: Das kolloide Silber. Anm. 5, S. 36.

² *J. Voigt*: Biochem. Zeitschr. **62**, 280 bis 294, **63**, 409 bis 424 (1914); **68**, 409 bis 424 und **73**, 211 bis 235. Deutsche med. Wochenschr. 1914, Nr. 10. Münch. med. Wochenschrift 1915, S. 1247 bis 1248. Biochem. Zeitschr. **96**, 248 (1919).

³ *J. Voigt*: Das kolloide Silber. In der Sammlung Kolloidforschung in Einzeldarstellungen von *R. Zsigmondy*. Leipzig, Akad. Verlagsges.

⁴ *Kirchner*: Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 30. 6. 1902. *Kirchner* und *Zsigmondy*: Drudes Annalen **15**, 573 bis 595 (1904).

⁵ *Lüppo-Cramer*: Koll.-Zeitschr. **7**, 99 (1910).

100. Kolloide Metalle nach Paal und Skita. (III. Aufl. Kap. 53.)

Paal und *Amberger*¹ haben mit Hilfe von Schutzkolloiden einige Metalle der Platingruppe (Pt, Os, Ir, Pd) hergestellt, die gemeinsam behandelt werden mögen.

Wie auch bei Gold und Silber wurde Protalbin- und Lysalbinsäure in Form ihrer Natriumsalze als Schutzkolloid verwendet. Auf diese Weise wurden zahlreiche hochprozentige Präparate mit 50 bis 70 Proz. Metall und darüber gewonnen; alle sind reversible Kolloide von großer Beständigkeit. Diese Präparate sind wasserlöslich, durch Elektrolyte im allgemeinen nur in hoher Konzentration fällbar; sie werden in wässriger Lösung durch eine 10proz. Lösung von Chlornatrium meist nicht gefällt, viele derselben sogar nicht einmal durch Chlorcalcium. Säuren dagegen bewirken meist Fällung; die Niederschläge sind aber in Wasser bzw. verdünnten Alkalien wieder löslich. Die Farbe der Hydrosole ist meist schwarz oder dunkelbraun.

Paal und seine Mitarbeiter haben eine Reihe von interessanten chemischen Reaktionen mit ihren Metallkolloiden ausgeführt, die eine nähere Besprechung verdienen.

Darstellung. Die *Paalsche* Methode zur Gewinnung kolloider Metalle sei am Beispiel des Platinhydrosols erläutert.

1 g lysalbinsaures Natron wird in der dreißigfachen Menge Wasser gelöst und etwas mehr Natron zugefügt, als zur Bindung allen Chlors der Platinchlorwasserstoffsäure erforderlich ist. Von letzterer werden 2 g in Wasser gelöst und obiger Mischung zugefügt. Die so erhaltene rotbraune Flüssigkeit wird mit Hydrazinhydrat versetzt. Unter Aufschäumen entweicht Stickstoff; nach fünfstündigem Stehen dialysiert man die Lösung und dampft sie vorsichtig auf dem Wasserbad, eventuell im Vakuum ein. Man erhält so eine schwarze, spröde, glänzende Masse, die in Wasser leicht löslich ist.

Paal und *Amberger* haben dann noch andere Mischungsverhältnisse ausprobiert und statt des lysalbinsauren auch protalbinsaures Natron verwendet. Ähnlich werden auch andere Metallkolloide gewonnen, das kolloide Palladium z. B. leicht mit protalbinsaurem Natron. Das Eindampfen geschieht bei 60 bis 70° und das Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum. Man erhält schwarze, leicht lösliche Lamellen. Die Anreicherung an Metallen kann durch Fällern mit Essigsäure und Lösen in Ätznatron mit darauffolgender Dialyse erfolgen.

In ähnlicher Weise werden auch das kolloide Osmium und Iridium hergestellt, letzteres unter Anwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel. Das Osmiumpräparat ist auf nassem Wege nicht oxydfrei zu erhalten, wohl aber durch nachträgliche Reduktion des getrockneten Präparates mit Wasserstoff bei 30 bis 40° C. Die trockenen Präparate nehmen infolge der Bildung von flüchtigem Osmiumtetroxyd allmählich an Gewicht ab.

¹ *C. Paal* und *C. Amberger*: Ber. 37, 124 bis 139 (1904); Journ. f. prakt. Chemie (2) 74, 358 bis 365 (1904); Ber. 38, 1398 bis 1405 (1905); 40, 1392 bis 1404 (1907).

Kolloides Palladium. Die Palladiumsole sind braunschwarze Flüssigkeiten mit größtenteils amikroskopischen Teilchen. Beim Filtrieren durch Kollodiumfilter, die verdünnte Hämoglobininlösung zurückhalten, geht ein kleiner Teil des Palladiums durch die Filterporen; wir haben es also hier mit einer außerordentlich feinen Verteilung des Metalles zu tun; die Farbe dieses Filtrats ist aber annähernd dieselbe, wenn auch etwas mehr rötlich, wie die einer entsprechend verdünnten Probe der ursprünglichen Lösung. Verdünnungen von 0,0005 Proz. Pd sind in 1 cm dicker Schicht noch deutlich hellbraun gefärbt und wirken bei Reduktionen (s. unten) noch sehr gut katalytisch (*Oldenberg*)¹.

Palladium-Wasserstoff. Nicht nur aus gewöhnlichem Palladium und aus Palladiumschwarz, sondern auch aus dem kolloiden Metall läßt sich Palladiumwasserstoff herstellen, und zwar sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege. Auf trockenem Wege² gewinnt man ihn durch Überleiten von Wasserstoff über festes kolloides Palladium bei 60°, besser bei 100° oder 110°, wobei 3 Atome Palladium ungefähr 1 Atom Wasserstoff aufnehmen. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom wird der Wasserstoff bei 130 bis 140° wieder abgegeben. Selbst diese Temperatur ertrugen die Präparate, ohne ihre Wasserlöslichkeit einzubüßen. Das flüssige Hydrosol haben *Paal* und *Gerum*³ durch Sättigen des Palladiumhydrosols mit Wasserstoff hergestellt. Es wurde festgestellt, daß kolloides Palladium 926 bis 2952 Volumina Wasserstoff aufnimmt im Gegensatz zu Palladiummohr, das nach *Mond*, *Ramsay* und *Shields*⁴ 873 Volumina absorbiert; die durch Erhitzen wieder abgegebene Wasserstoffmenge ist geringer als die aufgenommene.

Von *Skita* und *Meyer*⁵ sind interessante Mitteilungen über die Herstellung von kolloidem Platin und Palladium bei Gegenwart von Gummi arabicum gemacht worden. Palladiumchlorid wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Gummi arabicum und Aldehyden oder Ketonen durch Wasserstoff glatt zu einem Hydrosol reduziert. Läßt man die genannten Stoffe (Aldehyde oder Ketone) weg, so bildet sich gewöhnlich kein kolloides Palladium, sondern das reduzierte Metall fällt trotz Anwesenheit von Gummi arabicum als körniger Niederschlag zu Boden. In letzterem Falle bilden sich offenbar nur wenig Metallkeime, die zu großen absetzenden Teilchen heranwachsen. Aldehyde und Ketone begünstigen also die spontane Keimbildung⁶.

Daß tatsächlich Keime hier wie bei kolloidem Golde oder Silber eine Rolle spielen, haben die genannten Autoren gleichfalls gezeigt: Auch bei Abwesenheit von Aldehyd oder Keton entstehen bei der Wasserstoffreduk-

¹ Nach nicht veröffentlichten Versuchen meines leider zu früh verstorbenen Assistenten Dr. L. Oldenberg.

² C. Paal und C. Amberger: Ber. 38, 1399 (1905).

³ C. Paal und J. Gerum: Ber. 41, 805 bis 817 (1908).

⁴ L. Mond, W. Ramsay und J. Shields: Zeitschr. f. anorg. Chemie 16, 325 bis 328 (1898) und Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 109 bis 112 (1898).

⁵ A. Skita und W. A. v. Meyer: Ber. 45, 3579 (1912).

⁶ Die Autoren nehmen an, daß Additionsverbindungen von Aldehyden usw. mit Metallsalzen die Solbildung begünstigen, und haben derartige Verbindungen auch hergestellt.

tion von Platin- oder Palladiumsalzen in gummihaltiger Lösung kolloide Metalle, falls man der Lösung etwas bereits fertiges Metallhydrosol hinzufügt. Auch in diesem Falle entsteht ein Hydrosol, weil eben die Zahl der zugesetzten Metallteilchen so groß ist, daß dieselben trotz ihres Wachstums klein bleiben. Die Autoren nahmen mit gutem Grunde an, daß hier nicht bloß Auslösung, sondern auch katalytische Beschleunigung des Reduktionsprozesses stattfindet. Die erhaltenen Hydrosole lassen sich eintrocknen, ohne ihre Wasserlöslichkeit zu verlieren, und finden Verwendung zur Reduktion organischer Verbindungen.

Eine große Zahl anderer Schutzkolloide sind von seiten einzelner Forscher und Industrieller zur Herstellung kolloider Metalle verwendet worden. Verf. verweist diesbezüglich z. B. auf die umfangreichen Untersuchungen *Gutbiers* in der Kolloid-Zeitschrift, Jahrgang 1916 und 1917.

101. Katalytische Wirkungen der Platinmetallkolloide. (III. Aufl. Kap. 54.)

Sehr interessant sind die Untersuchungen von *Paal* gemeinsam mit *Amberger*¹, *Gerum*² und *Roth*³ über die katalytischen Wirkungen der Platinmetallhydrosole, insbesondere die Aktivierung des Wasserstoffes.

Zunächst wurde die Wirkung verschiedener Hydrosole auf den Wasserstoffsperoxydzerfall festgestellt. Es zeigte sich dabei, daß Osmium am stärksten katalytisch wirkt, und daß die Wirkung der anderen Metalle in nachstehender Reihenfolge abnimmt⁴.



Freilich sind hier nicht nur die Natur der Metalle, sondern auch der Zerteilungsgrad, das Vorhandensein von Verunreinigungen usw. wirksam.

Über die Wirksamkeit der Hydrosole der verschiedenen Platinmetalle bei der katalytischen Hydrierung s. die Monographie von *W. Hückel*: Katalyse mit kolloiden Metallen^{4a}.

Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen. Die Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Platinmetallen als Katalysator ist schon seit längerer Zeit bekannt; allerdings handelte es sich vor den Untersuchungen *Paals* um Anwendung dieser Schwermetalle in nicht kolloider Form, vor allem um das Platinschwarz. Die Hydrierung ungesättigter Verbindungen.

Paal zeigte nun, daß Reduktionen gleicher Art, wie z. B. die ungesättigter Säuren, Aldehyde, Ketone, Diketone, Nitrile u. a., mit Hilfe seines Palladiumwasserstoffkolloids ausgeführt werden können, und zwar mit besonders gutem Erfolg.

¹ *C. Paal* und *C. Amberger*: Ber. 38, 1406 bis 1409, 2414 (1905); 40, 2201 bis 2208 (1907).

² *C. Paal* und *J. Gerum*: Ber. 40, 2209 bis 2220 (1907); 41, 2273 bis 2282 (1908).

³ *C. Paal* und *K. Roth*: Ber. 41, 2283 bis 2291 (1908).

⁴ Da der Zerteilungsgrad zweifellos eine große Rolle spielt, so müßten diese Versuche mit nachweisbar gleichzeitigen Hydrosolen wiederholt werden.

^{4a} Bd. 6 der Sammlung: Kolloidforschung in Einzeldarstellungen herausgegeben von *R. Zsigmondy*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Der Vorzug seiner Methode besteht insbesondere darin, daß infolge der außerordentlich feinen Verteilung des Katalysators seine Oberfläche eine größere, und daß die mittlere Entfernung zwischen den Palladiumteilchen und den Molekülen der zu reduzierenden Substanz eine kleinere ist, als bei den festen Metallniederschlägen, also Umstände mitwirken, welche die Geschwindigkeit der Katalyse erheblich steigern.

Weitgehende
Anwendung des
Paalschen Ver-
fahrens in der
organ. Chemie.

Diese Reduktionsmethode ist neuerdings im Gebiete der organischen Chemie von verschiedenen Seiten höchst erfolgreich herangezogen worden.

Nachdem schon *Skita*¹ nach diesem Verfahren ungesättigte Ketone und Aldehyde reduziert hatte, ist seine Anwendbarkeit vor allem von *Wallach* eingehend bei den verschiedenen Terpenverbindungen durchforscht worden. *Wallach* stellte fest, daß es mit Hilfe des kolloiden Palladiums gelingt, alle Kohlenstoffdoppelbindungen, an welcher Stelle des Moleküls sie auch liegen mögen, zu lösen, wobei der Typus der betreffenden Verbindung meist erhalten bleibt, da in neutraler wässriger oder alkoholischer Lösung in ihr Umlagerungen, wie sie sonst bei diesen vielfach labilen Systemen leicht eintreten, nicht vorkommen, und da ferner andere Doppelbindungen wie



u. a. bei Zimmertemperatur und normalem Druck zunächst nicht oder kaum angegriffen werden. Eine ganze Anzahl bisher gar nicht oder nur schwer zugänglicher Terpenderivate wurde durch Reduktion entsprechender ungesättigter Verbindungen der Forschung erschlossen.

Die Wasserstoffaufnahme durch Terpene erfolgt oft schon ohne Anwendung eines Lösungsmittels, häufig besser noch, wenn man die zu reduzierenden Verbindungen in Methylalkohol oder reinem Aceton auflöst.

Einiges über die *Paalsche* Methode, über den Apparat, die Reduktion von Malein- und Fumarsäure, ferner Zitate der Arbeiten von *Wienhaus*, *Kötz* und *Rosenbusch*, von *L. Oldenberg* und *C. Mannich* finden sich in der III. Aufl. und IV. dieses Buches, Kap. 54.

In neuerer Zeit hat *Skita* für energischere Hydrierungen fast ausschließlich Schutzkolloide enthaltendes kolloides Platin mit ausgezeichnetem Erfolg verwandt. Je nach der Natur und Löslichkeit der zu hydrierenden Verbindung und nach der Art des Lösungsmittels nimmt *Skita* Gummi arabicum oder möglichst schwefelfreie Gelatine (die käufliche ist gänzlich ungeeignet), oder auch beide Schutzkolloide kombiniert. Die Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure zum Platinkolloid erfolgt in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart des Schutzkolloids durch Hydrazinhydrat. Die so erhaltenen Hydrosole sind vor allem gegen Säuren recht stabil; bei Anwendung von Gelatine kann man durch wiederholtes Einengen im Vakuum unter Zusatz von Eisessig das Wasser durch Eisessig ersetzen.

Mit diesen *Skitaschen* Kolloiden kann man in einer besonderen Apparatur unter 1 bis 3 Atm Überdruck fast alle Stoffe hydrieren, die Doppelbindungen enthalten. So sind insbesondere aromatische Verbindungen zu Cyclohexan-

¹ *A. Skita*: Ber. 41, 2938 bis 2946 (1908); 42, 1627 bis 1636 (1909).

derivaten, Naphthalin und Abkömmlinge zu Dekahydronaphthalin und Derivaten hydriert worden; Ketone werden meist glatt zu Alkoholen hydriert, und auch sonst allen Hydrierungskatalysen Widerstand leistende heterocyclische Verbindungen, wie das Isochinolin und Thiophen, sind von *Skita* nach seiner Methode hydriert worden.

Eine genaue Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der *Skita*-schen Kolloidlösungen sowie des ganzen Verfahrens findet sich in der Monographie von *W. Hüchel*: Katalyse mit kolloiden Metallen, Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Band 6.

102. Kolloides Kupfer. (III. Aufl. Kap. 55.)

Kolloides Kupfer ist interessant wegen seiner Beziehungen zum Kupfer-rubinglas. Die Natur des färbenden Bestandteiles des Kupferrubinglases¹ war bisher strittig; einige Forscher nahmen an, daß derselbe in Kupferoxydul, andere, daß er in metallischem Kupfer bestände. Der Nachweis ist auf analytischem Wege kaum zu erbringen. Der Stand dieser Frage trat in ein neues Stadium durch Darstellung des kolloiden Kupfers von der Farbe des Kupfer-rubinglases.

Verschiedene Autoren haben durch Reduktion oder durch elektrische Zerstäubung Kupferhydrosole erhalten. Hier sei nur das Verfahren von *Paal* und *Leuze* angeführt.

Bei der Reduktion des kolloiden Kupferoxyds mit Hydrazinhydrat auf nassem Wege erhält man zuerst eine orangefarbene Milch, die auf Bildung von Kupferoxydul oder sein Hydrat zurückzuführen ist. Bei weiterer Reduktion wird die Flüssigkeit klar und tiefrot. *Paal* und *Leuze* erhielten so im auffallenden Licht tiefschwarze, im durchfallenden Licht intensiv rote Flüssigkeiten, die in der Farbe vollständig mit der des Kupferrubinglases übereinstimmen. Spektroskopische Vergleiche wurden nicht angestellt, Verfasser konnte sich aber an einem selbst dargestellten Präparate überzeugen, daß es den charakteristischen Absorptionsstreifen des Kupferrubins nahe der D-Linie aufweist.

Der Absorptionsstreifen war allerdings etwas verbreitert, und sein Maximum gegenüber dem Kupferrubinglas nach C hin verschoben, was darauf hindeutet, daß in der Kolloidlösung die Teilchen teilweise zu flockenartigen Komplexen zusammengetreten waren, ähnlich wie bei eingetrockneter Goldgelatine. An diese Beobachtungen ließen sich einige wissenschaftliche Arbeiten anschließen, die auch für die Technik Interesse haben dürften.

103. Andere Metallkolloide. (III. Aufl. Kap. 56.)

Von anderen kolloiden Metallen hat noch das kolloide Wolfram Bedeutung erlangt wegen seiner industriellen Verwertbarkeit in elektrischen Kolloides Wolfram.

¹ Über das analoge Goldrubinglas und das Wachstum der darin enthaltenden Ultramikronen vgl. *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide, Kap. XVI (1905).

Zsigmondy, Kolloidchemie. II. 5. Aufl.

Glühlampen. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Glühlampen ist von *Kužel* ausgearbeitet worden¹. Das kolloide Metall wird durch Feinreiben von Wolframmetall und durch abwechselndes Behandeln des so erhaltenen Pulvers mit Säuren und Alkali gewonnen. Das Metallkorn wird dadurch so weit verkleinert, daß es schließlich als Hydrosol in den dispersen Zustand übergeht. Durch Ausfällen des Sols erhält man eine plastische Masse, die ohne Bindemittel durch Düsen zu feinen Fäden ausgepreßt werden kann. Die oben erwähnten Fäden werden getrocknet und geglüht; indem die Kolloidteilchen dabei zusammenschweißen, bilden sie einen Metallfaden, der in den Glühlampen Verwendung findet. Er ist aber noch spröde und gebrechlich. Ein sehr bedeutender Fortschritt ist später durch die Herren *Schaller* und *Orbig* der Firma J. Pintsch herbeigeführt worden. Durch Zusatz von kolloidem Thoriumoxyd zu der plastischen Masse und geeignete nachträgliche Behandlung der Fäden in Glühhitze wird erreicht, daß die Kolloidteilchen unter Schwindung zu einem einzigen langen Krystall zusammentreten, der die Form des Fadens beibehält². Diese Krystallfäden aus Wolfram besitzen ganz ausgezeichnete Festigkeit und Haltbarkeit. Nach *R. Gross* und *N. Blassmann*³, die diese Krystalle auch nach der *Laue*-Methode untersucht haben, entstehen dieselben aus kolloiden kryptokrystallinen Metallteilchen durch wirkliche Sammelkrystallisation.

Die Wolframhydrosole haben in der Regel nicht den Feinheitsgrad, den wir bei kolloidem Silber oder Gold anzutreffen gewöhnt sind; sie stehen den absetzenden Suspensionen schon recht nahe. Größere in ihnen enthaltene Teilchen sind aber⁴ als Sekundärteilchen anzusehen, die unter Druck oder bei Anwendung geeigneter Peptisationsmittel in kleinere Primärteilchen zerfallen. Auf dieser Zerteilbarkeit in Primärteilchen und wohl auch auf dem Vorhandensein einer adsorbierten Schicht von kolloider Wolframsäure oder kolloiden Wolframoxyden (z. B. Wolframblau) beruhen jedenfalls die plastischen Eigenschaften des Materials.

Ebenso wie Wolfram lassen sich auch andere Elemente, wie Molybdän, Silicium, Titan, Thorium, nach dem angegebenen Verfahren in den dispersen Zustand überführen.

Zirkonium. Bezüglich des Zirkoniums hat *Wedekind*⁵ gezeigt, daß man durch Anätzen mit HCl ein Pulver erhält, das durch Waschen mit Wasser in den Solzustand übergeht. Dieses Hydrosol zeigt ein durchaus individuelles Verhalten gegen Elektrolyte: durch Säuren wird es im allgemeinen nicht gefällt, wohl aber durch arsenige Säure, Weinsäure, Pikrinsäure; Ätzalkalien wirken sofort fällend, Ammoniak nur sehr langsam. Neutrale Elektrolyte wirken vielfach nicht koagulierend. Es ist kaum zu bezweifeln, daß bei der Behandlung des Metalls mit HCl ein Schutzkolloid entsteht, dessen

¹ Siehe *A. Lottermoser*: Chem. Ztg. 1908, 311. Ref. Koll.-Zeitschr. 2, 347 (1908).

² Vgl. *W. Böttger*: Zeitschr. f. Elektrochemie 23, 121 (1917).

³ Neues Jahrb. f. Min., Geol. und Pal., Beilageband XIII, 728 (1919).

⁴ Nach eingehenden ultramikroskopischen Versuchen gemeinsam mit *Bachmann*.

⁵ *E. Wedekind*: Koll.-Zeitschr. 2, 289 bis 293 (1908).

Anwesenheit das eigentümliche Verhalten des Hydrosols gegen Elektrolyte bedingt.

Eingehende experimentelle Studien über Quecksilbersole sind von Quecksilber. *S. Nordland* angestellt worden. Geschütztes kolloides Quecksilber findet gegenwärtig Anwendung in der Syphilistherapie. So verwendet *Richter* ein von ihm hergestelltes Präparat besonderen Feinheitgrades („Kontraluesin“) zu Injektionskuren. Nach *Stodel* wirkt kolloides Quecksilber in Verdünnungen von 1 : 130 000 noch entwicklungshemmend auf Typhus- und Staphylokokken; es ist aber viel weniger giftig als seine Salze.

II. Kolloide Nichtmetalle.

104. Kolloider Schwefel. (III. Aufl. Kap. 57.)

Hier tritt uns ein Hydrosol entgegen, das im überraschenden Gegensatz steht zu den kolloiden Metallen (ohne Schutzkolloide), und viele Eigenschaften reversibler organischer Kolloide aufweist. Es ist das nach *Raffos* Verfahren hergestellte Schwefelhydrosol, das, obgleich schutzkolloidfrei, in reichlich elektrolythaltigem Wasser (welches kolloides Au_F usw. sofort koagulieren würde), besonders beständig ist. Dieses Hydrosol, in dem der elementare Bestandteil bis zu 60 Proz. angereichert werden kann, gibt nach der Fällung durch Elektrolytüberschuß zunächst wasserlösliche Niederschläge.

Diese ausgesprochen hydrophilen Eigenschaften werden einerseits bedingt durch die Natur der zerteilten Substanz (S_μ), dann aber zweifellos auch durch die innigen Beziehungen, in welchen diese zu den Elektrolyten steht, die die Hydrophilie und Beständigkeit der betreffenden Schwefelhydrosole bedingen.

In einer Arbeit von *Freundlich* und *Scholz* wird eine plausible Erklärung dieses Verhaltens gegeben¹. Demnach sind für das Verhalten der Schwefelhydrosole die beiden Modifikationen des Schwefels S_μ und S_λ verantwortlich zu machen. S_λ überwiegt im geschmolzenen Schwefel zwischen 119 und 160° C, oberhalb 160° überwiegt aber der braune, zähflüssige Schwefel S_μ , der durch Abschrecken auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden kann und in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. S_μ scheint nach *Smith* und dessen Mitarbeitern nur bei Gegenwart gewisser Säuren (SO_2 und H_2SO_4 usw.) beständig zu sein, dagegen wird seine Bildung selbst bei hoher Temperatur verhindert durch Vorbehandlung des Schwefels mit Ammoniak.

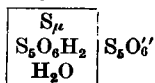
Nach *Freundlich* und *Scholz* sind es nun wahrscheinlich die Polythionsäuren, insbesondere die Pentathionsäure ($\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$), die dem *Raffos*schen Schwefel und wohl auch der Modifikation S_μ die Beständigkeit verleihen. Dadurch werden zahlreiche Erscheinungen, die sonst schwer verständlich wären, einer Erklärung zugänglich gemacht.

Die Pentathionsäure ist recht beständig bei Gegenwart von anderen Säuren, nicht aber bei Gegenwart von Alkalien oder Schwefelwasserstoff. Daher wirken Mineralsäuren wie HCl usw. erst bei hoher Konzentration fällend, sonst eher stabilisierend. Schwefelwasserstoff, der die Sulfidhydrosole (s. dort) stabilisiert, wirkt hier als Fällungsmittel, ebenso wie Ammoniak, das sonst kaum fällend wirkt, z. B. bei reinem kolloiden Gold.

¹ Kolloidchem. Beihefte **16**, 234 bis 284 (1922); siehe auch *Freundlichs* Kapillarchemie, II. Aufl., S. 844.

Ähnlich wie das *Raffosche* verhält sich auch das *Selmische* Schwefelhydrosol. Beide werden unter Bedingungen erzeugt, bei denen Polythionsäuren, insbesondere Pentathionsäure, entstehen. Beide Arten von Solen werden von *Freundlich* als *Odénsche* Sole bezeichnet, da wir *Sven Odén* eine weitgehende Kenntnis dieser Hydrosole verdanken.

In Anbetracht der Wichtigkeit der Pentathionsäure für das Verhalten des kolloiden Schwefels und des durch dieselbe bedingten Wassergehalts der Schwefelteilchen bringen *Freundlich* und *Scholz* die Zusammensetzung der Schwefelmizelle durch folgendes Symbol zum Ausdruck¹:



Die fünf Schwefelatome der Pentathionsäure könnten ohne weiteres für das Haften derselben an der Schwefeloberfläche verantwortlich gemacht werden, und der hydrophile Teil dieser Säure könnte die Verbindung mit dem Wasser der Umgebung herbeiführen (vgl. Teil I, Kap. 35: Ausbreitung von Ölsäure auf Wasser).

S_{μ} -Typus. Kolloider Schwefel aus $SO_3H_2 + H_2S$.

Sobrero und *Selmi*², *Wackenroder*³, ferner *Debus*⁴ haben die Reaktionen zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure studiert und gefunden, daß dabei neben verschiedenen Thionsäuren auch kolloider Schwefel gebildet wird, der in Wasser als Trübung zerteilt bleibt oder nach anfänglicher Abscheidung sich wieder zerteilt. Derartige Hydrosole sind meist stark getrübt und enthalten einen Teil des Schwefels in Form mikroskopischer Tröpfchen⁵, den größten Teil aber kolloid gelöst, vermutlich als Amikronen.

Das Vorhandensein von kolloid gelöstem Schwefel in der *Wackenroder*-schen Flüssigkeit neben suspendiertem hat schon *Debus* durch Eindampfen festgestellt. Es bildet sich eine dicke Haut, die wieder zerteilbaren Schwefel enthält. Wenn etwa zwei Drittel des Wassers verdampft sind, so bleibt eine klare, gelbe Lösung zurück, die bei der Dialyse ihren Schwefel geradeso abscheidet wie die *Raffosche*.

Die aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erhaltenen Hydrosole sollen nach *Sobrero* und *Selmi* durch Natriumsalze reversibel, durch Kaliumsalze irreversibel gefällt werden (s. weiter unten).

Kolloider Schwefel aus Natriumthiosulfat.

*Raffo*⁶ hat 1908 ein Verfahren zur Herstellung von kolloiden Schwefel-Raffos
Verfahren.lösungen angegeben, die nicht nur vollkommen klar sind, sondern auch eine gewisse Beständigkeit gegen Elektrolyte zeigen.

¹ S. 260 der zit. Abhandlung.

² *A. Sobrero* und *F. Selmi*: *Annales de Chim. et de Phys.* (3) **28**, 210 bis 214 (1850).

³ *Wackenroder*: *Archiv d. Pharmazie* **48**, 140, 272 (1846); *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **60**, 189 (1846).

⁴ *H. Debus*: *Liebigs Annalen* **244**, 76 bis 189 (1888).

⁵ *J. Stingl* und *Th. Morawski*: *Journ. f. prakt. Chemie* (2) **20**, 76 bis 105 (1879).

⁶ *M. Raffo*: *Koll.-Zeitschr.* **2**, 358 bis 360 (1908).

50 g krystallisiertes Natriumthiosulfat in 30 ccm Wasser werden in 70 g Schwefelsäure von 1,84 spez. Gewicht tropfenweise unter Kühlung eingetragen. Nach erfolgter Reduktion werden 30 ccm Wasser zugesetzt und die Mischung 10 Minuten auf 80° C erwärmt. Man filtriert durch Glaswolle und reinigt den nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Schwefel durch mehrfaches Erwärmen, Filtrieren und Abkühlen. Nach erfolgter Reinigung wird der beim Erkalten ausgeschiedene Niederschlag abzentrifugiert und in Wasser gelöst. Man neutralisiert hierauf mit Natriumcarbonat, wobei der Schwefel größtenteils ausfällt. Die Lösung enthielt noch 1 Proz. S und 6 Proz. Natriumsulfat.

Der gefällte Schwefel löste sich vollständig in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, die 4,5 Proz. S und 1,5 Proz. Na_2SO_4 enthielt: Durch Dialyse kann das Salz teilweise entfernt werden; es fällt aber mit zunehmender Reinigung immer mehr Schwefel aus, und schließlich, wenn alles Natriumsulfat weggegangen ist, befindet sich auch kein Schwefel mehr in Lösung¹.

Elektrolyt-
beständigkeit.

Die Flüssigkeit verhält sich also ganz anders als die reinen kolloiden Metalle, die in reinem Wasser im allgemeinen beständiger sind als in elektrolythaltigem. Die erwähnte 1proz. Lösung enthält sogar 6 Proz. Natriumsulfat. Eine derartige Lösung wird gefällt durch halbnormale Lösungen der Kaliumsalze verschiedener Säuren, nicht aber durch die Ammoniumsalze entsprechender Konzentration. Hier haben wir ein durchaus individuelles Verhalten, das gerade dem *Raffoschen* Schwefel eigentümlich ist. Während die übrigen kolloiden Elemente durch geringe Elektrolytmengen meist gefällt werden, benötigt der *Raffosche* Schwefel, um kolloid gelöst zu bleiben, gerade eine kleine Menge Elektrolyt (wird aber durch größere wieder gefällt). Hierin schließt er sich dem Globulin an, das gleichfalls nicht in reinem Wasser, wohl aber in Salzlösungen kolloid löslich ist. Es zeigt sich ferner, daß der Schwefel in heißer Elektrolytlösung viel leichter löslich ist als in kalter, was seinerseits wieder an das Verhalten von Leim, löslicher Stärke u. dgl. m. erinnert. Andererseits unterscheidet er sich von diesen Substanzen wiederum sehr durch die Beschaffenheit der Fällungsprodukte.

Temperatur-
abhängigkeit
der Löslichkeit.

Die kolloiden Schwefellösungen nach *Raffo* sind weitgehend homogen; sie enthalten zahlreiche Amikronen und nur wenige Submikronen. Eigenartig ist noch das vom Verfasser beobachtete Verhalten der Schwefelhydrosole in Kollodiummembranen, die sich als ziemlich dicht gegen den Schwefel erweisen, so daß die Filtrate nahezu frei davon waren; gegen sein Filtrat hatte der kolloide Schwefel anfangs einen Druck von 136 mm Wassersäule, der im Laufe eines Monats auf 100 mm herabsank. Zum Schluß enthält die Innenflüssigkeit noch größtenteils Amikronen.

Krystallisation.

Wie schon *Raffo* beobachtet hat, krystallisiert aus den wässerigen Lösungen, namentlich bei längerem Stehen, Schwefel aus in wohlausgebildeten Krystallen von normalem Schmelzpunkt. Dieser Schwefel löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, nicht mehr dagegen in Wasser. Bei dem Versuch,

¹ Vielleicht wird dabei auch die stabilisierende Pentathionsäure wegdialysiert oder zerstört. *Sven Odén* hat durch ein besonderes Verfahren auch alkalischfreie Schwefelhydrosole herstellen können.

aus dem kolloiden Schwefel durch Reinigung eine reine wasserlösliche Form darzustellen, verlor derselbe nach Beobachtungen des Verfassers gleichfalls seine Wasserlöslichkeit. Solange der kolloide Schwefel, der übrigens negativ geladen ist, seine Wasserlöslichkeit behält, erscheint er durchaus amorph, etwas plastisch und ist in beträchtlichem Grade durch Wasser und Elektrolyt verunreinigt. Man muß annehmen, daß die Amikronen des kolloiden Schwefels mit großer Hartnäckigkeit diese Substanzen festhalten, und daß sie dieser Eigenschaft ihre Zerteilbarkeit in Wasser verdanken.

The Svedberg hat den kolloiden Schwefel durch Fällen mit Chlornatrium und Dekantation so weit gereinigt, daß die Sulfationen durch Chlorionen ersetzt waren. Trotzdem blieb das gefällte Kolloid löslich.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Schwefels von der Temperatur und der Elektrolytkonzentration ist aus beistehender graphischer Darstellung nach The Svedberg zu entnehmen (Fig. 40).

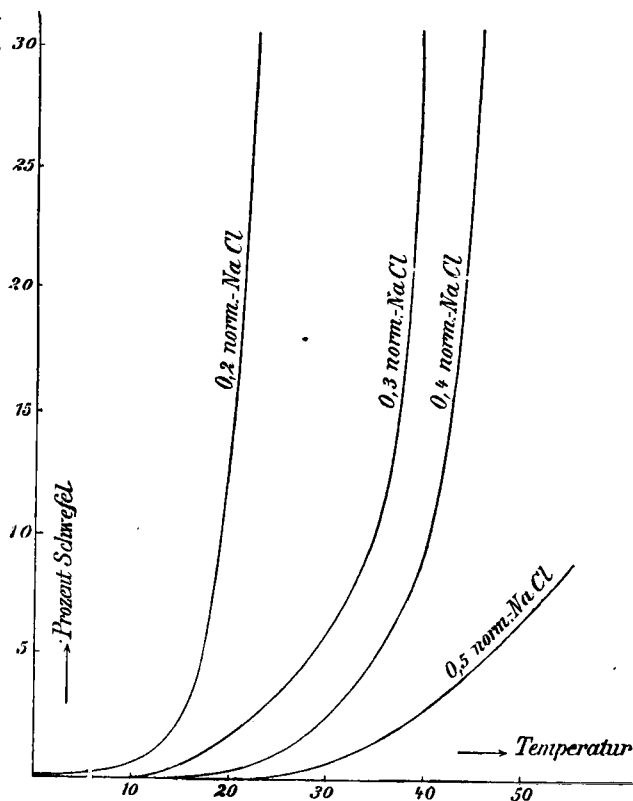


Fig. 40. Löslichkeit des Schwefels.

Svedbergs Versuche.

Eine eingehende Untersuchung über fraktionierte Fällung ist von Sven Odén¹ ausgeführt worden. Es zeigte sich, daß kolloider Schwefel mit größeren Teilchen leichter durch Elektrolyte gefällt wird als solcher mit feineren.

Darauf gründete er ein wertvolles Verfahren zur Herstellung von kolloiden Schwefellösungen verschiedenen Dispersitätsgrades. Die makroskopische und ultramikroskopische (Spaltultramikroskop, Bogenlicht) Charakteristik dieser Hydrosole findet sich in Tabelle 23, S. 56.

Bezüglich der Elektrolytwirkung fand Sven Odén unter anderem folgende Gesetzmäßigkeit: Die Alkalisalzfällungen sind bei vorsichtigem Elektrolyt-

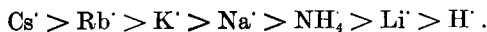
¹ Sven Odén: Zeitschr. f. phys. Chemie 78, 682 bis 707 (1912).

Tabelle 23. Die Eigenschaften von Schwefelhydrosolen verschiedener Teilchengröße (nach *Sven Odén*).

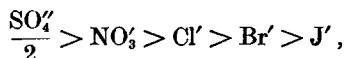
Bezeichnung der Fraktion ¹	Makroskopische Charakteristik	Ultramikroskopische Charakteristik
Fr. (—0,25) . . .	In konzentrierter Lösung (25 Proz. S) hellgelb und durchsichtig, in der Aufsicht schwach trübe; reflektiertes Licht grünlich.	1proz. Sol zeigt einen schwachen amikroskopischen Lichtkegel, welcher bei der Konzentration 0,05 verschwindet. Keine Submikronen.
Fr. (0,25—0,20) . .	Konzentrierte Lösungen etwas trüb, 1proz. sind sie in der Durchsicht klar, gelb, in der Aufsicht schwach trübe.	1proz. Sol zeigt einen ziemlich schwachen amikroskopischen Lichtkegel, welcher bei Konzentration 0,02 verschwindet. Keine Submikronen.
Fr. (0,20—0,16) . .	1proz. Lösungen in der Durchsicht fast klar, gelb, in der Aufsicht trübe. Konzentriert (10proz.) sind sie in der Durchsicht gelb mit rötlicher Färbung.	0,5proz. Sol zeigt starken amikroskopischen Lichtkegel, welcher bei Konzentration 0,008 verschwindet.
Fr. (0,16—0,13) . .	1proz. Lösungen gelb mit Stich in Rot, schwach trübe. In der Aufsicht milchig trüb. Konzentrierte Lösungen undurchsichtig, milchig weiß.	0,5proz. Sol zeigt starken Lichtkegel von heller, bläulicher Farbe, welcher noch bei Konzentration 0,001 sichtbar ist. Der Lichtkegel besteht aus Teilchen an der Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit. Teilchen auf ungefähr 25 m μ geschätzt (sehr unsicher).
Fr. (0,13—0,10) . .	1proz. Lösungen milchig trüb. Verdünnte (0,3 Proz.) in der Durchsicht rötlichgelb trübe, in der Aufsicht trübe.	Sichtbare kleine Teilchen von lebhafter Bewegung. Eine Teilchengrößenbestimmung ergab ca. 90 m μ als Teilchendiameter. Kein amikroskopischer Lichtkegel.
Fr. (0,10—0,07) . .	Milchig trüb auch bei 0,2 Proz. Bei Verdünnen auf 0,05 Proz. rötlichbraune Farbe, schwach durchsichtig. Nur geringe Tendenz zur Sedimentation bemerkbar.	Sichtbare Teilchen. Kein amikroskopischer Lichtkegel. Teilchendurchmesser ca. 140 m μ .
Fr. (0,07)	Noch bei Konzentration 0,02 Proz. milchig trüb. Keine ausgesprochene Farbe beim Verdünnen. Die Teilchen sedimentieren nach einigen Tagen.	Große Teilchen von weniger lebhaften Bewegungen. Teilchendurchmesser ca. 210 m μ .

¹ Was die Bezeichnungen der Fraktionen betrifft, so ist als obere Fraktionsgrenze diejenige „freie“ Chlornatriumkonzentration angegeben, bei der die Fraktion koaguliert wurde, als untere Fraktionsgrenze diejenige Konzentration, welche die Fraktion ohne Ausflockung ertragen kann. (*Sven Odén*: Der kolloide Schwefel, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala. 1912. [Monographie: Akad. Buchhandlung Upsala.] S. 60.)

zusatz im allgemeinen reversibel; die Kationen haben eine fällende, die Anionen eine fällungshemmende Wirkung. Zusatz von Säuren vermag einen Elektrolytniederschlag zuweilen aufzulösen, selbst bei Gegenwart des fällenden Salzes. Bezüglich der fällenden Wirkung der Kationen ergab sich folgende Reihe, die sich bei Kieselsäure wiederfinden wird:



Die Anionen behindern die Fällung in folgender Reihe:



eine Reihe, die bei den Eiweißreaktionen gleichfalls öfters wiederkehrt.

Zweiwertige Kationen wirken stärker fällend als einwertige, aber die Unterschiede sind nicht so erheblich, wie nach *Schulze-Hardys* Fällungsregel zu erwarten wäre, ja die Fällungswerte der ein- und zweiwertigen Kationen greifen ineinander über, was deutlich aus der in der III. Aufl., S. 205, dieses Buches wiedergegebenen Tabelle hervorgeht. Caesium wirkt ungefähr ebenso stark fällend wie Magnesium. Dagegen finden *Freundlich* und *Scholz*¹ zwar die lyotrope Reihe der Alkalimetalle bestätigt, jedoch sprungweise Übergänge zwischen den Fällungswerten der ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen. Noch stärker ausgeprägt ist die *Schulze-Hardysche* Fällungsregel bei dem hydrophoben *v. Weimarnschen* Schwefelsol (s. weiter unten).

Die erwähnte Unstimmigkeit scheint darauf hinzudeuten, daß die von den beiden Autoren verwandten Sole den letzterwähnten S_x -Solen schon viel näher standen als den *Odénschen*.

Physikalische Eigenschaften. Die Dichte des Hydrosols wächst annähernd proportional dem Schwefelgehalt. Sie läßt sich durch folgende Beziehung ausdrücken:

$$d_{\text{Sol}} = d_{\text{Medium}} + K \cdot A,$$

worin d_{Sol} die Dichte des Hydrosols, d_{Medium} die Dichte des Mediums und K eine Konstante bedeutet; A ist der Gehalt in Gramm pro 100 ccm des Mediums (der Wert von K schwankt allerdings zwischen 4,81 und 5,85 für ein amikroskopisches Hydrosol).

Die Abscheidung des Schwefels bei Temperaturenniedrigung bringt keine Volumänderung mit sich.

Die innere Reibung nimmt mit wachsender Zerteilung zu. Größere Hydrosole passen sich besser den theoretischen Formeln an als feinere und haben eine geringere Viskosität als diese. Abscheidung des Schwefels durch Temperaturenniedrigung hat eine abnorme Steigerung der Viskosität zur Folge, wahrscheinlich wegen der dabei eintretenden Flockenbildung.

Die Oberflächenspannung wird nicht merklich beeinflusst durch die Gegenwart des Schwefels, selbst bei einem Gehalt von 45 Proz. S. Ein solches Hydrosol enthielt 3,3 Proz. NaCl, das für sich allein eine Erhöhung der Oberflächenspannung um 7 Proz. hervorrufen würde, trotzdem zeigte sich keine

Elektrolyt-
wirkung.

Bindung von
Elektrolyten.

¹ Vgl. die Tabelle 165 auf S. 849 der II. Aufl. von *Freundlich's* Kapillarchemie.

Änderung derselben. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß das Salz größtenteils vom Schwefel festgehalten wird.

Der Brechungsindex zeigt eine dem Schwefelgehalt proportionale Zunahme.

Raffo und *Rossi*¹ zeigten, daß dialysierter, elektrolytarmer kolloider Schwefel die Leitfähigkeit der Lösungen von Natriumsulfat und Schwefelsäure bedeutend herabsetzt, daß Schwefel also die genannten Elektrolyte in beträchtlichem Maße sorbiert.

Sven Odén hat auch gefunden, daß die Alkalisalz-fällungen des kolloiden Schwefels zwar in der Regel reversibel verlaufen, daß aber ein rasches Zusetzen von energischen Koagulatoren (K- oder Ba-Salze) irreversible Zustandsänderungen herbeiführen kann.

Bezüglich der reversiblen Fällung mit Natriumchlorid fand *Sven Odén* folgendes: Kolloider Schwefel mit ungleichförmigen Teilchen hat keinen aus-
 Schwellenwerte. gesprochenen Schwellenwert, da die größten Teilchen zuerst ausfallen, dann die feineren; man kann so durch allmählich gesteigerten Natriumchloridzusatz eine allmähliche Fällung des Schwefels erzielen².

Bei gleichkörnigem Schwefelhydrosol gilt folgendes: Eine notwendige Bedingung für die Elektrolytfällung ist, daß der Elektrolyt eine gewisse Konzentration erreicht hat; wird dieselbe langsam überschritten, so scheidet sich Schwefel aus, aber zunächst wenig. Der ausfallende Schwefel sorbiert ein wenig Elektrolyt, verringert damit die Elektrolytkonzentration, so daß man zur weiteren Fällung etwas mehr Salz hinzufügen muß. Wird eine bestimmte Salzkonzentration überschritten, so fällt beinahe aller Schwefel auf einmal aus; nur kleine Mengen bleiben in kolloider Lösung, zu deren Fällung noch größere Elektrolytmengen erforderlich sind. Die Fällung erfolgt bei gleichförmigen Schwefelhydrosolen meist innerhalb enger Grenzen des NaCl-Gehalts.

Der Verlauf der Fällung in Abhängigkeit von der Gesamtelektrolytmenge ist in Fig. 41 dargestellt. Kurve 1 bezieht sich auf ein Hydrosol mit ungleichen, größeren Teilchen, Kurve 2 auf ein Hydrosol mit annähernd gleich großen Ultramikronen. Man ersieht daraus, daß die Fällung der Hauptmenge des Schwefels innerhalb sehr enger Grenzen erfolgt.

Schwefelsole aus alkoholischer Lösung.

Durch Eingießen einer alkoholischen Lösung von Schwefel in Wasser (*v. Weimarn*) erhält man Hydrosole, die einen ganz anderen Charakter haben als die bisher beschriebenen. Sie verhalten sich durchaus hydrophob und sind bei gleichem Schwefelgehalt viel weniger klar als die *Raffo*schen Sole, trüben sich zunehmend und haben in einer Woche allen Schwefel abgesetzt. Hier gilt die Wertigkeitsregel; die Wasserstoffionen wirken nicht stabilisierend, sondern stärker fällend als die Alkalimetallkationen. Die Elektrolytfällung ist irre-

¹ *M. Raffo* und *Rossi*: Koll.-Zeitschr. 11, 121 bis 124 (1912); 13, 289 (1913).

² Allerdings existiert eine Minimalkonzentration für NaCl, bei welcher die größten Teilchen eben zu koagulieren beginnen.

versibel. Nach *Freundlich*¹ ist der zerteilte Bestandteil wahrscheinlich die Modifikation S_2 .

Schwefelhydrosol mit Schutzkolloid

wird jetzt vielfach fabrikmäßig hergestellt und dient sowohl zur Bekämpfung von Hautkrankheiten wie als Pflanzenschutzmittel. Eines der allerersten Präparate ist das sog. „Sulfidal“ von *Heyden*, Radebeul (Trockenpräparat). Ein von *E. de Haën* hergestelltes Pflanzenschutzmittel gegen Meltau (Oidium)

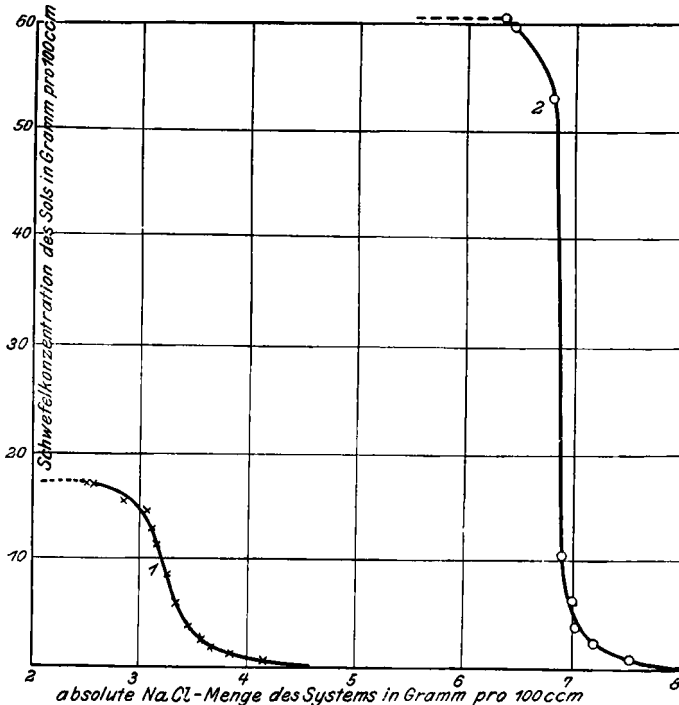


Fig. 41.

usw. ist flüssig und hat die Eigentümlichkeit, allmählich fast zu erstarren, so daß man die Flasche umkehren kann, ohne daß es ausfließt, nach Durchschütteln wird es wieder flüssig und läßt sich gießen.

Kolloide Präparate mit hohem Schwefelgehalt werden auch von dem chemischen Werk „Voma“, Alfeld, fabrikmäßig hergestellt. Über diese Fabrikation schreibt Dr. *H. Vogel* folgendes: Die Darstellung erfolgt durch Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bei Gegenwart von Schutzkolloiden unter Innehaltung bestimmter Temperatur und bestimmter Einströmungsgeschwindigkeit der Gase. Ein Apparat liefert pro

¹ *Freundlich*: Kapillarchemie, II. Aufl., S. 848 und 849.

Tag 180 kg einer 25proz. Schwefellösung. Ca. 10 Proz. des bei der Reaktion entstehenden Schwefels sind pastenförmig und enthalten 50 Proz. S.

Die in der Paste enthaltenen Teilchen sind bis $80\text{ m}\mu$ groß, während das darüberstehende Hydrosol feinteilig und polydispers ist, im Zusammenhang mit dem Gehalt an Polythionsäure.

Der pastenförmige Schwefel findet Verwendung in der Medizin zur Bekämpfung von Ekzemen und Flechten an Stelle der bisher üblichen Schwefelsalbe. Der Schwefel der Paste soll bedeutend besser resorbiert werden als der der Salbe.

Das Hydrosol wird als „Vomasol S“ zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten der Pflanzen verwendet und läßt sich mit Kupferkalkbrühe zusammen verspritzen¹.

Den Hydrosolen des Schwefels wird nachgerühmt, daß der in ihnen enthaltene Schwefel an den Blättern länger haften bleibt als der bisher ausschließlich verwendete pulverige Schwefel und daher besser wirkt.

105. Kolloides Selen. (III. Aufl. Kap. 58.)

H. Schulze² erhielt 1885 Hydrosole von Selen durch Behandeln von Selen-dioxyd mit schwefliger Säure. Verwendet man zur Herstellung genügend konz. Lösungen, so erhält man einen Niederschlag, der in Wasser unter Solbildung wieder löslich ist. Diese Hydrosole sind im Dunkeln ziemlich beständig, sind klar und erscheinen im durchfallenden Licht rot. Nach längerem Stehen trübt sich zuweilen die Flüssigkeit und bildet allmählich eine scharf abgegrenzte Bodenschicht, die die Hauptmenge des Selens enthält und ein bedeutend höheres spezifisches Gewicht besitzt als die darüberstehende Flüssigkeit. Beim Neigen der Flasche fließt die Bodenschicht unter starker Strömung nach den tieferen Stellen des Gefäßes, fast wie Wasser unter einer Ölschicht. Sie bleibt aber mit den darüberstehenden Schichten mischbar und besteht aus Selenteilchen, die, durch Wasser voneinander getrennt, sich nicht vereinigt haben.

Lichtempfind-
lichkeit.

Kolloides Selen ist lichtempfindlich; wird eine Probe in einer zum größten Teil mit schwarzem Papier umhüllten Flasche dem Lichte ausgesetzt, so zeigt sich nach längerer Zeit an der belichteten Stelle ein glänzender Beschlag von Selen.

Durch Elektrolyte wird das kolloide Selen gefällt; beim Kochen gibt es dabei oft einen Farbumschlag in Blau. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff das suspendierte Selen an der Grenzfläche $\text{CS}_2\text{—H}_2\text{O}$ aus, scheint aber nicht gelöst zu werden. Schüttelt man rote Flüssigkeiten mit Schwefelkohlenstoff, so geht das Selen, ähnlich wie koaguliertes Gold, zunächst an dessen Oberfläche und wird dann größtenteils durch Schwefelkohlenstoff gelöst.

¹ Falls der durch chemische Reaktion mit Wasser und Schwefel entstehende Schwefelwasserstoff das Wirksame ist, so sollte Vermischen mit Kupferverbindungen unvorteilhaft wirken.

² H. Schulze: Journ. f. prakt. Chemie (2) 32, 390 bis 407 (1885).

Besonders schön rot gefärbte und elektrolytbeständige Präparate erhält man nach dem *Paalschen* Verfahren¹.

Gutbier und *Engeroff*² haben eine elegante Methode der Herstellung von kolloidem Selen entdeckt, die auch als Vorlesungsversuch einem größeren Auditorium vorgeführt werden kann. Eine konz. Lösung von Wasserstoffselenbromid, H_2SeBr_3 , wird in ein Becherglas gebracht und mit viel Wasser übergossen. Es bildet sich sofort ein rotes Selenhydrosol neben seleniger Säure, Br_2 und BrH .

Das erhaltene Hydrosol wird durch Dialyse gereinigt, ist dann recht beständig, läßt sich z. B. mit $\frac{1}{20}$ HCl weitgehend einkochen, bevor irreversible Koagulation eintritt.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Selenhydrosolen ist von *Jul. Meyer*³ angegeben worden. Er erhielt orangefarbene bis dunkelrote, vollkommen klare Lösungen, die von Membranfiltern zurückgehalten wurden. Sie sind beständiger als die mit H_4N_2 gewonnenen.

Auf die Geschwindigkeitsmessungen bei der Koagulation von Selenhydrosolen durch *Kruyt* und *van Arkel* ist bereits in Kap. 54 dieser Auflage verwiesen.

Auf diesem Gebiete kann Verfasser sich kurz äußern, da demnächst eine Monographie von *Sven Odén*⁴ über kolloide Systeme von Schwefel, Selen und Tellur erscheinen wird.

¹ *C. Paal* und *C. Koch*: Ber. **38**, 526 bis 534 (1905).

² *A. Gutbier* und *F. Engeroff*: Koll.-Zeitschr. **15**, 193 (1914).

³ *J. Meyer*: Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 80 (1919).

⁴ *R. Zsigmondy*: Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. 1927 oder 1928.

III. Kolloide Oxyde und Oxydhydrate.

Einleitung.

In früheren Auflagen war dieser Abschnitt mit der kurzen Überschrift „Kolloide Oxyde“ bezeichnet worden, womit der wesentliche Gegensatz der chemischen Zusammensetzung zu den in den beiden anderen Abschnitten „Sulfide und Salze“ behandelten Kolloiden kurz zum Ausdruck gebracht werden sollte. Wenn Verfasser jetzt eine Erweiterung der Überschrift eingeführt hat, so geschah es deshalb, weil inzwischen einige Oxydhydrate als wesentliche Bestandteile von Gelen (z. B. von Tonerde und Eisenoxyd) mit Sicherheit nachgewiesen sind. Damit ist eine wichtige Voraussetzung gegeben für eine erfolgreiche Betrachtung dieser Gebilde auf chemischer Grundlage.

Die Überschriften der Kapitel „Kolloides Eisenoxyd“ usw. sollen aber hier trotzdem beibehalten werden, da sie zur kurzen Charakterisierung des wesentlichsten Bestandteiles, der bei der vollständigen Trennung des Wassers von den betreffenden Hydrogelen und -solen zurückbleibt, (nämlich der Oxyde), vollkommen ausreicht.

Überblick. Wohl kaum eine andere Gruppe von Kolloiden weist eine so große Mannigfaltigkeit der Erscheinungsformen auf wie gerade die vorliegende. Man findet hier alle Arten von ionendispersen bis zu relativ grob heterogenen, den Suspensionen nahestehenden Zerteilungen, resolvable und irresoluble, stabile und instabile, elektrolytempfindliche und sehr widerstandsfähige Hydrosolen, positiv wie auch negativ geladene Teilchen.

Die Eigenschaften dieser Kolloide sind in hohem Maße abhängig von der Natur der zerteilten Substanz, unvergleichlich mehr als bei den kolloiden Metallen, Sulfiden und Salzen. Über diese mehr sprungweise Veränderung der Eigenschaften von Substanz zu Substanz lagert sich eine Abhängigkeit von der Konzentration des Kolloids, seiner Vorgeschichte, von seinem Gehalt an Peptisationsmittel, die eine kontinuierliche Änderung der Eigenschaften eines bestimmten Kolloids innerhalb gewisser, häufig sehr weiter Grenzen gestattet.

Gerade diese Veränderlichkeit der Kolloide je nach den Entstehungsbedingungen, der Konzentration usw. erschwert ungemein ihre korrekte Beschreibung. Der Referent steht hier vor einer fast undurchdringlichen Fülle

von Tatsachen, deren eingehende Wiedergabe vorläufig mehr Verwirrung als Aufklärung schaffen würde. Erst in Zukunft wird eine exakte Darstellung der Verhältnisse möglich sein, wenn ein auf systematischer Untersuchung der einzelnen Kolloide beruhendes Material vorliegt, welches in die Änderungen der Eigenschaften mit dem Gehalt an Peptisationsmittel usw. Klarheit bringt. Allerdings liegen jetzt bereits gute Untersuchungen vor. Welchen Einfluß das Peptisationsmittel auf die Beschaffenheit des Hydrosols hat, wird hier bei der kolloiden Zinnsäure näher erörtert, ebenso der Einfluß der Größe der Primärteilchen.

Um ein ungefähres Bild von der bei den kolloiden Oxyden anzutreffenden Mannigfaltigkeit zu geben, hat Verfasser sich an die Beschreibung der *Grahamschen* kolloiden Oxyde und einiger anderer gehalten, ohne irgendwie Vollständigkeit anzustreben¹. Dafür wurden eingehender solche Oxyde berücksichtigt, deren Studium Aufschlüsse von allgemeiner Bedeutung gegeben hat. Bei der kolloiden Kieselsäure z. B. wird des näheren dargelegt, wie man sich den feinsten Bau der Gele vorzustellen hat; beim Hydrosol des Eisenoxyds werden die Untersuchungen von *Duclaux* über Leitfähigkeit und osmotischen Druck berücksichtigt, ferner die wichtigen magneto-optischen und ultramikroskopischen Beobachtungen von *Cotton* und *Mouton* über die Gestalt der Ultramikronen. Bei der Zinnsäure wird das Verhältnis von a- und b-Zinnsäure, die Ladung und Zusammensetzung der Teilchen, beim *Cassiuschen* Purpur die Ähnlichkeit der kolloiden Gemenge mit chemischen Verbindungen erläutert, bei der Zirkonsäure der Einfluß, den der Übergang krystalloid gelöster Stoffe in kolloid gelöste auf die Reaktionen der Stoffe ausübt.

Die schon von *Graham* hervorgehobene Eigentümlichkeit vieler kolloider Oxyde, in zwei voneinander verschiedenen Modifikationen aufzutreten, ist an mehreren Stellen berührt. Wenn es zurzeit auch noch nicht entschieden ist, ob es sich hier um verschiedene Substanzen im Sinne des Chemikers handelt, ob also Hydrate oder Anhydride des Oxyds (eventuell Isomere bzw. Polymere ein und desselben Stoffes) vorliegen, oder ob es sich nur um kolloid-chemische Unterschiede handelt, etwa um Zerteilungen verschiedenen Dispersitätsgrades, so sprechen doch mancherlei Tatsachen zugunsten der letzteren Auffassung, wenn auch die chemischen Verschiedenheiten gleichfalls ihren Einfluß zur Geltung bringen.

Die Unterschiede zwischen den gewöhnlichen und den Metaoxyden erklären sich ungezwungen aus der Eigenschaft kolloider Gemenge, Reaktionen zu besitzen, welche von denjenigen der Bestandteile verschieden sind, oder auch aus Verschiedenheiten im Zerteilungsgrade.

¹ Ausführliche Behandlung des Gegenstandes findet man in *Lottermosers* Berichten in *Abeys* Handbuch der anorganischen Chemie. Ferner verweist Verfasser auf eine demnächst erscheinende Monographie von *M. Biltz* in der Sammlung: Kolloidforschung in Einzeldarstellungen.

a) Kolloide Kieselsäure.

Das Hydrogel der Kieselsäure kommt in der Natur als Opal, Hydrophan, Tabaschir usw. vor. Künstlich wird das Hydrosol der Kieselsäure hergestellt entweder nach *Grahams*¹ Verfahren durch Dialyse eines Gemisches von Wasserglas und Salzsäure oder nach *Grimaux*² durch Zersetzen von Kieselsäuremethylester mit Wasser, durch Einwirkung von Wasser auf Siliciumchlorid³, -sulfid usw.

Als Hydrogel scheidet die kolloide Kieselsäure sich bekanntlich bei der Zersetzung der meisten Silicate zunächst in gallertigem Zustande aus, bei vollständigem Eintrocknen bis zur staubigen Trockne als unlösliches Pulver.

106. Hydrosol der Kieselsäure. (III. Aufl. Kap. 59.)

Darstellung
nach *Graham*.

Darstellung und Eigenschaften. Bei der Herstellung der Kieselsäure nach *Grahams* Verfahren arbeitet man zweckmäßig wie folgt: ca. 10 proz. Natriumsilicat wird in etwa 10 proz. Salzsäure unter Umschütteln eingegossen. Um die richtigen Mischungsverhältnisse zu erfahren, macht man zunächst eine Vorprobe, indem man Wasserglas aus einem Meßzylinder in 20 ccm Säure unter heftigem Schütteln einfließen läßt so lange, bis die Flüssigkeit erstarrt.

Zunächst entsteht krystalloide Kieselsäure, die sich aber bald in kolloide umwandelt (s. weiter unten⁴).

Wendet man für den Hauptversuch nur die Hälfte oder $\frac{2}{3}$ der Menge Wasserglas, welche Erstarrung verursacht, an, so braucht man ein nachträgliches Gallertigwerden der Kieselsäure beim Dialysieren im allgemeinen nicht zu befürchten. Sollte es dennoch erfolgen, so verdünnt man die Kieselsäure bei einem zweiten Versuche in geeigneter Weise, oder man erhöht den Säuregehalt.

Durch Dialyse läßt sich die kolloide Kieselsäure weitgehend reinigen und nachher durch Einkochen noch weiter konzentrieren.

Eigenschaften.

Gut gereinigtes, nicht zu verdünntes Hydrosol der Kieselsäure kann als ein instabiles System angesehen werden, das stets der Koagulation zustrebt, und zwar erfolgt dieselbe, wie schon *Graham* festgestellt hat, um so schneller, je konzentrierter die Lösung ist. Es kann daher als ein seltener Zufall betrachtet werden, wenn es gelingt, die Konzentration über 12 Proz. zu treiben. *Graham* hat einmal sogar eine 14proz. Lösung in Händen gehabt, die aber außerordentlich instabil war und selbst durch indifferente Substanzen wie Graphit, durch Einleiten von Kohlensäure usw. zur Koagulation gebracht wurde.

¹ *Th. Graham*: Liebigs Annalen 121, 36 (1862).

² *E. Grimaux*: Compt. rend. 98, 1434 bis 1437 (1884).

³ *E. Ebler* und *M. Fellner*: Ber. 44, 1915 bis 1918 (1911).

⁴ Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung hängt sehr von der Konzentration der Elektrolyte ab (auch von ihrer Art); sie kann länger dauern, aber auch in wenigen Sekunden beendet sein.

Verdünntere Lösungen, namentlich solche unter 1 Proz., sind zuweilen jahrelang haltbar und ziemlich elektrolytbeständig; sie werden nur durch einige Elektrolyte sofort gefällt, von anderen erst nach längerem Stehen in Gallerten verwandelt.

Eine neue Methode der Darstellung des Hydrosols der Kieselsäure ist von *R. Schwarz*¹ beschrieben worden. Man löst gallertartiges Gel der Kieselsäure in wässrigem Ammoniak auf und läßt den Ammoniaküberschuß über Schwefelsäure verdampfen.

Versuche über Ultrafiltration dieses Hydrosols, ferner Vergleiche mit anderen Hydrosolen der Kieselsäure bezüglich des Tyndalleffekts und der Fällung mit Eisenoxyd und Tonerde sowie Albumin und Serum sind in der Originalabhandlung besprochen. Das neue Hydrosol hat Anwendung in der Medizin gefunden².

Gut bereitete Kieselsäurelösungen (wie sie durch Dialyse über Kollodiumhäutchen erhalten werden können) sind vollkommen klare, farblose Flüssigkeiten, die auch im Ultramikroskop kaum die Andeutung einer Inhomogenität erkennen lassen³. Sind sie dagegen über Pergamentmembranen dialysiert und stammen sie aus käuflichem, unreinem Wasserglas, so erscheinen sie häufig getrübt und enthalten Submikronen.

*Jordis*⁴ hat auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, welche der Darstellung von reiner Kieselsäure entgegenstehen. Er hielt es überhaupt für unmöglich, reines Sol der Kieselsäure herzustellen, das mehr als 1 bis 2 Proz. SiO_2 enthält, und nahm an, daß die *Grahamschen* Kieselsäurelösungen ihre Beständigkeit einer Fremdschubstanz verdanken, ja daß in ihnen überhaupt keine Kieselsäure, sondern eine Verbindung derselben mit Alkali oder Säuren vorliegt.

Reine Kieselsäure.

Man braucht aber nicht so weit zu gehen, um die Unbeständigkeit der reinen konzentrierteren Hydrosole zu erklären. Wir haben heutzutage mehrere Erklärungsmöglichkeiten für diese Erscheinungen.

Über den durch Dialyse zu erzielenden Reinheitsgrad der Kieselsäure liegt eine Arbeit vor von *Zsigmondy* und *Heyer*⁵, nach welcher es leicht gelingt, die kolloide Kieselsäure praktisch von Chlorionen zu befreien; schwieriger ist es dagegen, etwa vorhandenes Sulfat zu entfernen. Nach genügend langer Dialysendauer blieben immer noch 2 bis 3 Mol. Natriumsulfat auf 1000 Mol. SiO_2 zurück. Diese letzten Spuren von Elektrolyt zu entfernen, macht ziem-

¹ *R. Schwarz*: Koll.-Zeitschr. 34, 23 (1924).

² Vgl. *Thoma*: Dtsch. Archiv f. klin. Med. 141, Heft 3/4 (1922); ferner *Schwarz* und *Grünwald*: Klin. Wochenschr. 3. Jhrg., Nr. 23.

³ *Willstätter, Kraut und Lobinger* Ber. 58, 2463 (1925) bezweifeln die Existenz der optischen Homogenität von *Hydrosolen* der Kieselsäure; sie übersehen dabei, daß sogar kolloides Gold beinahe optisch homogen hergestellt werden kann, viel eher natürlich die Sole farblosen Oxyde. Ferner berücksichtigten sie nicht, daß die Lösungen vorher dialysiert worden waren, also nach *Grahams* Definition zu den kolloiden Lösungen gehören, gleichgültig, ob sie Amikronen oder Moleküle enthalten.

⁴ *E. Jordis*: Zeitschr. f. anorg. Chemie 35, 16 bis 22 (1903).

⁵ *R. Zsigmondy* und *R. Heyer*: Zeitschr. f. anorg. Chemie 68, 169 bis 187 (1910).

Zsigmondy, Kolloidchemie. II, 5. Aufl.

liche Schwierigkeiten. So gereinigte Hydrosole ließen sich bis 6 Proz. und sogar 12 Proz. einkochen, ehe sie koagulierten.

Ebler und *Fellner*¹ gelang die Darstellung vollkommen alkalifreier kolloider Kieselsäure durch Einleiten eines mit SiCl_4 -Dampf gesättigten Gasstromes in Wasser. Das gebildete Hydrosol läßt sich nach dem Dialysieren weitgehend konzentrieren, bevor Koagulation eintritt.

Genügend reine Kieselsäure zeigt nur äußerst geringe Gefrierpunkts-erniedrigung. Nach *Sabanejeff*² läßt sich daraus ein Molekulargewicht von über 49,000 berechnen. Andere Forscher, z. B. *Bruni* und *Pappadà*³, haben überhaupt keine Gefrierpunktserniedrigung gefunden.

Die empfindlichere, direkte Messung des osmotischen Drucks läßt erkennen, daß der Kieselsäure geradeso wie den meisten anderen kolloiden Lösungen osmotischer Druck gegen das Filtrat zukommt, der in dem Maße abnimmt, wie die Kieselsäure instabil wird, der Koagulation entgegengeht (Versuche des Verfassers).

Elektrische Ladung. Die Amikronen der Kieselsäure sind im allgemeinen negativ geladen; sie wandern zur Anode in neutraler, alkalischer wie in schwach saurer Lösung. Bei der Elektrolyse eines neutralen Hydrosols scheidet sich aber die Kieselsäure nicht in Form einer Gallerte ab wie die Zinnsäure und viele andere Kolloide, sondern die konzentrierte Lösung senkt sich in Schlieren langsam längs der Anode zu Boden, ähnlich wie Schwefelsäure.

Elektrolytfällung. Wie schon erwähnt, wird die Kieselsäure durch die meisten Elektrolyte nicht sofort koaguliert; so geben Salzsäure, Alkali- und Erdalkalichloride und -sulfate keine Fällung, wohl aber bewirkt ihre Anwesenheit ein beschleunigtes Gelatinieren, das nach Stunden, Tagen oder Wochen eintreten kann. Sofort gefällt wird die Kieselsäure dagegen durch Barytwasser, konzentrierte Lösungen von Aluminiumsulfat, durch verdünnte Lösungen von Eiweiß (aber nicht immer) und manchen basischen Farbstoffen, wie Methylblau. Über die Fällung durch Alkalisalze hat *Pappadà*⁴ eingehende Versuche angestellt und gefunden, daß die fällende Wirkung von der Natur der Anionen ziemlich unabhängig, dagegen vom Atomgewicht des Kations abhängig ist, derart, daß Caesium am stärksten wirkt, dann in absteigender Reihenfolge: Rb, K, Na und Li. Dieselbe Gesetzmäßigkeit findet sich bei kolloidem Schwefel (Kap. 104).

Schutzwirkung der Kieselsäure. Das Hydrosol der Kieselsäure übt gegenüber dem kolloiden Golde keine bemerkenswerte Schutzwirkung aus; es vermag den Farbumschlag, welcher durch Kochsalz hervorgerufen wird, nicht zu verhindern, ebenso wenig die Bildung einer Trübung oder eines

¹ *E. Ebler* und *M. Fellner*: Ber. 44, 1915 bis 1918 (1911).

² *A. Sabanejeff*: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 21, 515 bis 526 (1889); Ber. 23, R., 87 (1890).

³ *G. Bruni* und *N. Pappadà*: Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [57] 9, 354 bis 358 (1900); Gazzetta chimica ital. 31, I, 244 bis 252 (1901).

⁴ *N. Pappadà*: Gazzetta chimica ital. 33, 272 bis 276 (1903); 35, 78 bis 86 (1905).

Niederschlag von Chlorsilber, sofern nicht allzu geringe Mengen von Chlorionen vorhanden sind¹.

Eigentliche Schutzwirkung tritt erst im Moment der Ausfällung der Kieselsäure ein (z. B. beim Fällen mit Barytwasser, wo durch die ausfallende Kieselsäure eine Vereinigung der Goldteilchen zu größeren Komplexen und der Farbenumschlag verhindert wird).

Umwandlungen der Kieselsäure. *Mylius* und *Groschuff*² haben bewiesen, daß die Kieselsäure im Moment der Bildung aus Wasserglas durch Salzsäure in krystalloidem Zustande vorhanden ist und erst allmählich in den kolloiden übergeht. Diese zunächst gebildete Kieselsäure zeigt erhebliche Gefrierpunkterniedrigung, die allmählich abnimmt in dem Maße, wie sich die Umwandlung in das Hydrosol vollzieht. Die Umwandlung kann auch mittels geeigneter Reagenzien verfolgt werden, wozu sich z. B. Eiweiß eignet, das in frisch bereiteter Lösung keine Fällung, in den gealterten dagegen sofortige Niederschlagsbildung hervorruft.

Dies wird bestätigt von *Willstätter*, *Kraut* und *Lobinger*³, die aus Kieselsäurelösungen nach *Ebler* und *Fellner* krystalloide Lösungen erhielten, welche sie mit Ag_2O von HCl größtenteils befreiten. Aus solchen Lösungen wird nach *Willstätter*, *Kraut* und *Lobinger* im Vakuum etwas Kieselsäure übergetrieben⁴.

Mit der krystalloiden Löslichkeit der Kieselsäure in Zusammenhang stehen die erheblichen Verluste, die man bei der Dialyse zuweilen feststellen kann. *Zsigmondy* und *Heyer*⁵ fanden z. B., daß bei Anwendung von dünner, aber gegenüber kolloidem Silber vollständig dichter Kollodiummembran zur Dialyse auf dem Sterndialysator mehr als 90 Proz. der Kieselsäure durch die Membran gingen.

Krystallisation der Kieselsäure. Es ist mehreren Autoren gelungen, aus dem Hydrosol der Kieselsäure durch Erhitzen auf höhere Temperaturen wie auch aus dem Gel Krystalle von Kieselsäure zu erhalten. Meist waren die Krystalle Quarz oder Tridymit.

*Senarmont*⁶ erhielt z. B. bei mehrtägigem Erhitzen gelatinöser Kieselsäure mit Spuren von Salzsäure bei 350° Quarzkrystalle. Auch andere Autoren erhielten Krystalle: *Chrustschoff*⁷ z. B. Quarz und Tridymit bei 6 Monate dauerndem Erhitzen einer dialysierten Lösung von Kieselsäure auf 250°; *Bruhns*⁸ Quarz und Tridymit in 10 Stunden durch Erhitzen auf 300° bei Zusatz von Fluorammonium.

¹ Diese Angaben beziehen sich auf dialysierte, also kolloide Kieselsäure bald nach ihrer Herstellung. Sehr gealterte (über 10 Jahre alte) Hydrosole, die schon starke Opalescenz aufweisen, zeigten gelegentlich gegenüber feinteiligem AuH_{19}X eine Schutzwirkung (NaCl als Koagulator).

² *F. Mylius* und *E. Groschuff*: Ber. 39, 116 bis 125 (1906).

³ l. c.

⁴ S. Anmerk. 3 S. 65.

⁵ l. c. siehe S. 65.

⁶ *M. de Senarmont*: Annales de Chim. et de Phys. [3] 32, 129 bis 175 (1851).

⁷ *K. v. Chrustschoff*: N. Jahrb. f. Min. usw. 1887, I, 205.

⁸ *W. Bruhns*: N. Jahrb. f. Min. usw. 1889, 2, 62 bis 65.

Man kann also sowohl aus dem Hydrosol wie auch aus dem Gel der Kieselsäure Krystalle von Kieselsäureanhydrid erhalten. Um die Krystallisation bis zur Bildung sichtbarer Krystalle zu treiben, ist allerdings Erwärmen auf höhere Temperaturen erforderlich. Bei *Senarmonts* Versuch ist die Krystallbildung unter Verbrauch von gallertartiger Kieselsäure, bei *Chrustschoff* auf Kosten der kolloid gelösten Kieselsäure erfolgt.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß derartige Prozesse auch bei gewöhnlicher Temperatur im reinen Gel der Kieselsäure, wenn auch äußerst langsam, sich vollziehen, und eine Anzahl Änderungen, die im Hydrogel bei Aufbewahrung unter gesättigtem Wasserdampf vor sich gehen, könnten ihre einfachste Deutung unter der Annahme der Bildung ultramikroskopischer Kryställchen auf Kosten der Amikronen erhalten (s. w. u.). Der Nachweis läßt sich vielleicht durch Röntgenaufnahme erbringen¹.

107. Gel der Kieselsäure. (III. Aufl. Kap. 60.)

Aus dem Hydrosol der Kieselsäure entsteht durch Elektrolytfällen oder Eindampfen, manchmal auch von selbst das Hydrogel der Kieselsäure. Seine Eigenschaften sind ganz andere als die der Niederschläge, die man durch Koagulation aus reinen Metallhydrosolen erhält. Diese sind pulverförmig oder schwammig; es findet weitgehende Lostrennung vom umgebenden Wasser statt.

Ganz anders beim Gel der Kieselsäure! Dieses ist stets wasserreich. Nur ein Teil dieses Wassers läßt sich durch Zerreiben des Gels und Abfiltrieren oder Abpressen entfernen. Ein immer sehr beträchtlicher Anteil bleibt beim Hydrogel und kann durch Eintrocknen entfernt werden, wobei das Gel bis zum Umschlag (siehe Kap. 108 und 111) eine Reihe irreversibler Zustandsänderungen erleidet, die seine Beschaffenheit fortlaufend verändern; die letzten Anteile lassen sich nur durch Glühen vertreiben. Ähnliches gilt von den meisten anderen Gelen der Oxyde. Das Wasser in diesen Gelen ist also viel fester gebunden als bei den Metallen, seine Lostrennung viel schwieriger.

Man hat wohl Hydratbildung für dieses Verhalten verantwortlich gemacht, es scheint aber für die Erklärung des Gesamtverhaltens der Gele ziemlich gleichgültig, ob das Gerüst des wasserreichen Gebildes ein Hydrat ist oder nicht. Das geht schon aus dem großen Wasserreichtum der frisch bereiteten Gele hervor, der bis zu 330 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2 steigen kann und von dem sich durch Zerreiben und Abfiltrieren etwa $\frac{2}{3}$ entfernen lassen.

Selbst sehr wasserreiche Gele besitzen Verschiebungselastizität, sie lassen sich aber zu Klümpchen zerteilen, die während des Abfließens eines Teiles des Wassers sich wieder zu größeren Klumpen vereinigen. Dieses „Zusammenfließen“ (besser „Adhärieren“) der Gelklümpchen zu größeren, wasserärmeren Gebilden erinnert an das Verhalten einer zähen Flüssigkeit, und der Vergleich der Gelbildung mit der freiwilligen Trennung zweier Flüssigkeiten (*Bütschli*,

¹ Siehe Anhang der III. Aufl. dieses Buches. *Kyropulos* hat dagegen in einem gallertigen Gel keine Kryställchen gefunden. Zeitschr. f. anorg. Chemie 99, 197 (1917).

van Bemmelen, Quincke) ist in gewissem Sinne berechtigt. Die Behauptung aber, daß die Ultramikronen der Gele oder Sole lyophiler Kolloide selbst flüssig seien, erscheint kaum besser gerechtfertigt als etwa die Annahme, die Moleküle der Flüssigkeiten seien flüssig oder die der Gase gasförmig. Ein Rückschluß aus dem Aggregatzustande von größeren Anhäufungen kleiner Teilchen auf den der Teilchen selbst ist nur bedingt zulässig.

Die „flüssige“ Beschaffenheit eines sehr wasserreichen Gels läßt sich ohne weiteres aus der Annahme erklären, daß die Teilchen mit Wasserhüllen umgeben sind, die eine gewisse Beweglichkeit derselben gegeneinander gestatten; das von Quincke¹ betonte Vorhandensein einer Oberflächenspannung läßt sich herleiten aus den Anziehungskräften der Ultramikronen untereinander.

Die eine (zum Teil abpreßbare) der beiden erwähnten „Flüssigkeiten“ ist fast reines Wasser, sie enthält nur wenig Kieselsäure; die andere „zähe“ oder „ölige Flüssigkeit“ enthält die Hauptmenge des Kolloids². Das Nähere über diese beiden „Flüssigkeiten“ werden wir in den nächsten Kapiteln erfahren. Durch diese (unvollkommene) Scheidung der Sole bei der Gelbildung in zwei Anteile wird die Abpreßbarkeit eines Teils des Gelwassers im groben erklärt.

a) *Festerwerden des Gels der Kieselsäure beim Eintrocknen.*

Je mehr das Gel eintrocknet, um so schwieriger wird es, Wasser aus demselben abzupressen. Ein ungefähres Bild von der Änderung der Beschaffenheit des Hydrogels mit abnehmendem Wassergehalt gibt folgende Tabelle³ 24:

Tabelle 24.

Gehalt an H ₂ O in Mol pro Mol SiO ₂	Beschaffenheit des Hydrogels
40—30	Das Gel läßt sich schneiden.
20	„ „ ist ziemlich steif.
10	„ „ wird bröcklig.
6	„ „ läßt sich zu einem feinen, anscheinend trockenen Pulver zerreiben.

b) *Volumänderung und Trübung beim Eintrocknen⁴.*

Wird das Gel noch weiter eingetrocknet, so nimmt das Volumen bis zu einem Umschlag. charakteristischen Punkte ab, den van Bemmelen als Umschlagspunkt⁵ (mit O) bezeichnet hat. Von hier ab bleibt das Volumen konstant. Die weitere

¹ G. Quincke: *Drudes Annalen d. Phys.* [4] 9, 793 bis 836, 969 bis 1045 (1902); 10, 473 bis 521, 673 bis 703 (1903).

² Willstätter, Kraut und Lobinger (l. c.) sowie R. Schwarz und Menner haben nach der Acetontrocknungsmethode Rückstände erhalten, die zwischen 10 bis 30 Proz. H₂O enthalten; vgl. auch Zsigmondy: *Ber.* 59, 467 (1926).

³ J. M. van Bemmelen: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* 59, 225 bis 247 (1908).

⁴ J. M. van Bemmelen: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* 18, 98 bis 146 (1898).

⁵ Der Wassergehalt in diesem Punkte ist für verschiedene Gele verschieden und liegt zwischen 1,5 bis 3 Mol H₂O für 1 Mol SiO₂.

Entwässerung führt zu einer auffallenden Änderung im optischen Verhalten des Gels: das vorher klare Gel trübt sich, wird kreideweiß (Umschlag *van Bemmelen*); schließlich klärt es sich wieder, wenn der Wassergehalt unter etwa 1 Mol gesunken ist. Die nachfolgende Tabelle 25 gibt ein Bild der Volumänderung beim Eintrocknen¹.

Bei der Wiederwässerung tritt keine merkliche Volumänderung ein².

Tabelle 25.

Wassergehalt in Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2	Volumen
122	29
75,7	18
45,2	11
23,2	4
11,3	3
2,8	1
2,2	0,86
1,7	0,75
Umschlag	
1,0	0,73
0,39	0,73
0,3	0,73

c) Organogele der Kieselsäure.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Hydrogele, die für ihre Beurteilung von Wichtigkeit ist, besteht darin, daß man nach *Graham*³ das Wasser ziemlich vollständig durch Alkohol, Essigsäure, Glycerin, konz. Schwefelsäure usw. ersetzen kann und diese Flüssigkeiten wieder durch Wasser, ohne daß dabei die Beschaffenheit des Gels, seine Elastizität, Durchsichtigkeit usw. wesentlich geändert würden.

So konnte *Graham* das Wasser aus einem wasserreichen Gel der Kieselsäure durch Eintragen in absoluten Alkohol und öfteres Erneuern desselben verdrängen und auf diese Weise das Hydrogel in ein schwach opalisierendes Alkogel verwandeln, das fast ganz das ursprüngliche Volumen des Gels beibehielt. Die Zusammensetzung des Alkogels war folgende:

Alkohol	88,13 Proz.
Wasser	0,23 „
SiO_2	11,04 „
	<hr/> 99,4 Proz.

Das Alkogel läßt sich durch Einlegen in Wasser wieder in das Hydrogel verwandeln, ohne seine Beschaffenheit wesentlich zu verändern.

¹ Sie gilt für ein bestimmtes Gel der Kieselsäure, nicht für alle.

² Das Volum wurde durch Messung der Lineardimension nach einer nicht sehr empfindlichen Methode festgestellt. Theoretisch müssen aber kleine Volumänderungen auch im weiteren Verlauf der Entwässerung und Wiederwässerung eintreten (siehe Kap. 109).

³ *Th. Graham*: Poggendorffs Annalen 123, 529 (1864).

E. Stevenson führte auf Vorschlag des Verfassers eine ähnliche Untersuchung aus¹ und ersetzte das Wasser ziemlich vollständig durch Alkohol, diesen durch Benzol. Das Benzol konnte durch Chloroform ersetzt werden, ohne Benzolgei. daß sich die Beschaffenheit des Gels wesentlich geändert hätte.

Bemerkenswert ist, daß sich das Volumen des Gels bei diesen Verdrängungsprozessen innerhalb der Versuchsfehler nicht ändert. So wurde das Volumen eines Hydrogels durch Wägen in Luft und Wasser, des daraus erhaltenen Alkogels in Luft und Alkohol usw. bestimmt. Die mit zwei Gelstücken I und II erhaltenen Werte waren die folgenden:

	Volumen von		Volumen beider	Versuchs-
	Gel I	Gel II	Gelstücke	temperatur
Hydrogel	4,96 ccm	5,58 ccm	10,54 ccm	21° C
AlkogeI	5,04 „	5,65 „	10,69 „	25° „
BenzolgeI	4,89 „	5,50 „	10,39 „	28° „

Diese annähernde Volumkonstanz (die Differenzen liegen innerhalb der Versuchsfehler) spricht dafür, daß die Kieselsäure im gallertigen Gel bereits ein Gerüstwerk bildet, dessen Beschaffenheit durch Ersetzen von einer Flüssigkeit durch die andere nicht wesentlich geändert wird. Volumkonstanz.

Wohl aber tritt Volumenkontraktion ein, sobald man eine der Flüssigkeiten verdunsten läßt. Die durch vollständiges Eintrocknen erhaltene Volumenkontraktion ist nach vorläufigen Versuchen bei Wasser am größten, bei Alkohol und Benzol viel geringer². Diese Resultate sind vor auszusehen, wenn man berücksichtigt, daß das Wasser infolge seiner viel größeren Oberflächenspannung das Gelgerüst stärker komprimiert als die anderen Flüssigkeiten (vgl. Kap. 109). Tatsächlich hinterbleibt beim Eintrocknen von AlkogeI im Vakuum ein viel poröseres Gel als beim Eintrocknen von Hydrogel³.

Alle diese Tatsachen lassen sich mit der Annahme *Nägels* vereinbaren, daß in Gallerten die Micellarverbände ein Gerüstwerk bilden, welches die Hauptmenge des Wassers „lose gebunden“ enthält. Das Gerüstwerk ist fest genug, um sich beim Ersatz von einer Flüssigkeit durch die andere nicht zu ändern, wird aber beim Verdunsten der Flüssigkeiten zusammengedrückt, bis seine erhöhte Festigkeit der kapillaren Kompression das Gleichgewicht hält. Erklärung der Wasserbindung.

Zieht man die ultramikroskopischen Beobachtungen in Betracht, so wird man geneigt sein, dieses Gerüstwerk als flockenartig aufgebaut anzusehen; die zunächst sehr lockeren, sich berührenden Flocken schließen

¹ Nicht publiziert. Das ursprüngliche Gel enthielt ca 90 Proz. Wasser, die bis auf einen kleinen Rest, weniger als 2 Proz., durch Alkohol und Benzol verdrängt wurden.

² Beim Eintrocknen von kleinen Stücken AlkogeI ist zu beachten, daß der Alkohol leicht durch Luftfeuchtigkeit ersetzt wird und man dann annähernd dieselbe Kontraktion erhält wie beim Hydrogel.

³ *R. Zsigmondy, W. Bachmann und E. F. Stevenson: Zeitschr. f. anorg. Chemie 75, 189 bis 197 (1912).*

Hohlräume verschiedenster Größe ein, die sich beim Verdunsten der Flüssigkeit immer mehr verkleinern; damit geht Hand in Hand eine Zunahme der Festigkeit des Gels. Auch mit der Annahme einer stäbchenartigen Form der Primärteilchen sind diese Erfahrungen vereinbar.

Acetogel. Man kann das Wasser im Hydrogel auch durch Schwefel-, Salpeter-, Ameisensäure usw. ersetzen. *van Bemmelen* erhielt ein Acetogel mit

1	Mol. SiO_2 ,
0,25	„ H_2O ,
21,7	„ Essigsäure.

Diese leichte, sehr weitgehende Substituierbarkeit des Wassers durch andere Lösungsmittel ohne Änderung der Beschaffenheit des Gels spricht, wie *van Bemmelen* hervorhebt, in hohem Maße dafür, daß das Wasser des Hydrogels nicht als Hydratwasser chemisch gebunden ist, sondern als „Absorptionswasser“ die Zwischenräume zwischen den Amikronen der Kieselsäure erfüllt¹.

d) *Der mikroskopische und ultramikroskopische Bau des Kieselsäuregels.*

1. Struktur wasserreicher gallertiger Gele. Die ultramikroskopische Struktur der Kieselsäuregallerte² ist etwas ausgeprägter als die eines Gelatinegels gleicher Konzentration. Der Untersuchung besonders gut zugänglich sind 1- bis 3proz. Kieselsäuregallerten, obgleich auch Gallerten höherer Konzentration noch Diskontinuitäten erkennen lassen; die ultramikroskopischen Bilder gleichen durchaus denjenigen der 1- bis 2proz. Gelatinegallerten. Hier wie dort ist die Struktur eine mehr körnige als wabige und auf Zusammentritt von Ultramikronen zurückzuführen. Siehe Kap. 25.

In sehr verdünnten Kieselsäuregelen (0,5 bis 0,75 Proz. SiO_2) treffen wir ganz wie im Falle der Gelatine Gallertflocken an, welche oft wassererfüllte Hohlräume einschließen. Die Gallertelemente vermochten also aus Substanzmangel eine zusammenhängende Gallerte, in welcher die Ultramikronen räumlich gleichmäßig verteilt sind, nicht mehr zu bilden (abpreßbares Wasser, S. 69).

Sinkt beim Eintrocknen einer Kieselsäuregallerte der Wassergehalt, so verringern sich gleichzeitig die Abstände der sichtbaren Gallertelemente, die ihrerseits schrumpfen, und es ist erklärlich, daß konzentrierte Gallerten eine optisch viel homogenere Struktur aufweisen als die stark verdünnten. Daß die im Ultramikroskop sichtbaren Strukturelemente selbst aus feineren zusammen-

¹ Es soll damit nicht gesagt sein, daß es keine Hydrate der Kieselsäure gäbe. Für die Existenz von Hydraten spricht sich u. a. *G. Tschermak* [Zeitschr. f. physikal. Chemie **53**, 349 bis 367 (1905)] aus; neuerdings *Willstätter, Schwarz* u. a. (vgl. auch Kap. 118). Bezüglich der Literatur, welche diesen Gegenstand betrifft, vgl. außerdem *van Bemmelen* [Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 225 bis 247 (1908); **62**, 1 bis 23 (1909)], *Tschermak* [ibid. **63**, 230 bis 274 (1909)], auch die Auseinandersetzung zwischen *Mügge* und *Tschermak* im Zentralbl. f. Min. Geol. **1908**, ferner *E. Jordis* [Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1699 (1906)]; *Zsigmondy*: Ber. **59**, 467 (1926).

² *W. Bachmann*: Inaug.-Diss. Göttingen 1911. Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 125 bis 172 (1911).

gesetzt sind, geht aus Beobachtungen über die Bildungen von Gallerten¹ hervor, ferner aus der Polarisierung des durch sie abgelenkten Lichtes.

Sinkt der Wassergehalt unter 30 bis 50 Proz., so tritt der oben erwähnte Umschlag ein: das Gel trübt sich und wird opak, zuweilen kreideweiß. Nach weiterer Trocknung wird es wieder wasserhell. Getrocknete Gele zeigen Strukturen, über die jetzt berichtet werden soll.

2. Struktur trockener Gele. *Bütschli*² hat in vielen trockenen Hydrogelen einen wabenartigen Bau der Kieselsäure beobachtet. Die Waben sind für gewöhnlich nicht sichtbar. Tränkt man aber das klare trockene Hydrogel mit geeigneten Flüssigkeitsgemischen, z. B. Chloroform und Cedernholzöl, und verdampft ein Teil dieser Flüssigkeit, so trübt sich das Gel, und eine Struktur wird sichtbar. *Bütschli's* Auffassung.

Bütschli nimmt an, daß die Wabenwände so dünn sind, daß sie mit dem gewöhnlichen Mikroskop nicht sichtbar gemacht werden können. Verdickt man aber die Wände durch geeignete Flüssigkeiten, und sind die Waben selbst noch mit Luft erfüllt, so kann man die Struktur wahrnehmen. Ersetzt man die Luft durch Flüssigkeit, so verschwindet die Struktur wieder; die dünnen Wände sind dann wieder in ein homogenes Medium eingebettet und können daher ebensowenig gesehen werden wie vorher in Luft.

Bütschli bestimmt den Durchmesser der Hohlräumchen zu 1 bis $1,5\ \mu$ und berechnet unter gewissen Voraussetzungen den Durchmesser der Wabenwände zu 0,2 bis $0,3\ \mu$, nimmt jedoch an, daß die wahre Dicke der Wände erheblich kleiner ist.

Der Gründlichkeit und Kritik, mit der *Bütschli* den von ihm bearbeiteten Gegenstand behandelt hat, ist es wohl zuzuschreiben, daß seine Auffassung weitgehend Anerkennung gefunden hat.

Mir erschien es seit langem sehr unwahrscheinlich, daß ein ungetrübtes, trockenes Gel der Kieselsäure luftgefüllte Hohlräume von 1 bis $1,5\ \mu$ Durchmesser enthalten sollte. Solche Hohlräume würden wahre Riesengebilde darstellen im Vergleich zu den Teilchengrößen, die wir gewohnt sind, in klaren Kolloidlösungen anzutreffen.

Sind die Brechungsexponenten der dispersen Phase und des Dispersionsmittels einigermaßen verschieden voneinander, so erscheinen disperse Systeme mit Teilchen von 1 bis $1,5\ \mu$ Durchmesser und selbst noch beträchtlich kleinere äußerst stark getrübt (Kaolin- und Tonsuspensionen, Ölemulsionen usw.), selbst bei geringem Gehalt an zerteilter Materie. Eine viel weitergehende Zerteilung ist erforderlich, um zu klaren Kolloidlösungen zu gelangen.

Ein luftgefüllter Schaum von SiO_2 mit Hohlräumchen von $1\ \mu$ Durchmesser müßte, selbst wenn die Wabenwände erheblich dünner wären als $0,2\ \mu$, wegen der Beugung und Reflexion des Lichts an den Grenzflächen ganz weiß

¹ W. Bachmann: l. c. siehe S. 72.

² O. Bütschli; Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten. Heidelberg 1900. Verh. d. Heidelb. Naturhist.-Med. Vereines NF VI 1900.

opak erscheinen und im Ultramikroskop blendend helle Heterogenitäten aufweisen.

Ultramikroskopische Untersuchung.

Die ultramikroskopische Untersuchung zeigt nun, daß die trockenen Hydrogele zuweilen deutliche Submikronen enthalten, zuweilen aber fast optisch leer erscheinen. Dies deutet auf eine außerordentlich viel feinere Struktur als die von Bütschli beschriebene hin.

Ein klares trockenes Gel mit lichtschwachen Submikronen und Amikronen nahm, im Exsiccator der Einwirkung von Benzoldämpfen ausgesetzt, bis zu 37 Proz. seines Trockengewichts an Benzol auf und erschien dann vollkommen klar und optisch leer. Beim Verdunsten des Benzols an der Luft konnte Verfasser folgendes feststellen: Zunächst Auftreten eines schwachen, immer stärker werdenden Lichtkegels, allmähliches Auftreten von Submikronen, die nicht gezählt werden konnten und so hell wurden, daß sie die Nachbartheilchen bestrahlten; allmähliches Abblässen der Helligkeit des Lichtkegels.

Die Anordnung der Submikronen war äußerst dicht und ganz ähnlich wie die bei Rubingläsern mit Teilchen an der Grenze der Wahrnehmbarkeit¹: hier wie dort Ungleichmäßigkeit der Verteilung und eine Teilchengestalt, die auf Anhäufungen von Amikronen schließen läßt. Das Licht war linear polarisiert, und der Kegel konnte durch Drehen des Nicols zum Verschwinden gebracht werden; abermals ein Beweis für die Feinheit der Heterogenität.

e) Der Umschlag.

Die Erscheinungen im Umschlag erklären sich einfach in folgender Weise: die Kieselsäureluftmischung ist wegen der Feinheit der Hohlräume der Hauptsache nach amikroskopisch heterogen, nahezu optisch leer, nur einzelne dichtere oder weniger dichte Anhäufungen der Kieselsäure lassen sich als lichtschwache Submikronen im trockenen Präparat erkennen².

Der Brechungsindex der amikroskopisch heterogenen Mischung von Kieselsäure-Benzol liegt zwischen dem des Benzols und dem der Kieselsäure, der Brechungsindex der Mischung Kieselsäure-Luft ebenso zwischen den Brechungsindizes dieser Substanzen³.

Erklärung des Umschlages.

Beim Eintrocknen des Benzolgels entwickeln sich im Inneren der Kieselsäure unzählige, winzige Hohlräume, die mit Benzoldampf oder einem Benzol-Luftgemisch erfüllt sind. In dem Maße, wie Benzol verdampft, breiten sich die Hohlräume aus und füllen die amikroskopischen Kanäle der Nachbarschaft mit Gas (Benzoldampf). Es bildet sich ein submikroskopisches Gemisch Gas-Kieselsäure; aber dieses hat einen anderen Brechungsindex als das umgebende Gemisch Benzol-Kieselsäure. Es beugt daher als Ganzes Licht ab und kann, wenn der gaserfüllte Raum groß genug ist, auch als Submikron

¹ H. Siedentopf und R. Zsigmondy: *Drudes Annalen d. Phys.* [4] **10**, 1 bis 39 (1903).

² Vielleicht auch etwas größere Hohlräume oder Kieselsäurekryställchen, eventuell auch Verunreinigungen des Gels.

³ D. Brewster: *Philos. Transact.* **1189**, II, 283. *Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys.* **29**, 411 bis 429 (1820).

wahrgenommen werden. Zur Veranschaulichung dieser Vorstellung diene die schematische Figur 42¹.

Die gaserfüllten Hohlräume im Kieselskelett werden unregelmäßig wachsen: es können mehrere zu einem zusammentreten und, wenn sie groß genug sind, als Waben der mikroskopischen Beobachtung zugänglich werden. Die Wabenwände bestehen nach dieser Auffassung im wesentlichen aus benzolgetränkter Kieselsäure, die *Bütschli*schen Hohlräume im wesentlichen aus gaserfüllter Kieselsäure².

Mit dieser Auffassung steht eine Beobachtung von *Bachmann*³ vollkommen in Einklang. *Bachmann* sah an einem geeigneten, mit Benzol getränkten Gel der Kieselsäure während des Verdampfens des Benzols im Ultramikroskop einen fortwährenden Wechsel des ultramikroskopischen Bildes. Massenhaft entstanden und verschwanden Submikronen vor dem Auge des Beobachters; Anhäufungen von Amikronen erschienen in deutlichen Umrissen, deren Gestalt fortwährend wechselte. Verfasser konnte sich von der Richtigkeit dieser Beobachtung überzeugen. Man hatte in der Tat das Bild lebhafter Beweglichkeit und Veränderlichkeit vor sich.

Diese Veränderlichkeit ist auf das allmähliche Zurückweichen des Benzols und die damit verbundenen Änderungen der Verteilung von Flüssigkeit und Dampf in amikroskopischen Kanälen zurückzuführen. Mit dem nahezu völligen Verdampfen des Benzols verliert sich wiederum die künstlich hervorgerufene, größere Heterogenität, und man erhält wieder das ursprüngliche, lichtschwache Bild im Ultramikroskop, das, wie erwähnt, noch nicht der wirklich vorhandenen feinsten Struktur entspricht.

Aus allem Angeführten ergibt sich, daß die *Bütschli*sche Wabenstruktur keineswegs die wahre, feinste Struktur des Gels der Kieselsäure darstellt, sondern als Bild einer gröberen Heterogenität anzusehen ist, nämlich der Anhäufung von Flüssigkeit in einem ganz von amikroskopischen Hohlräumen durchsetzten Konglomerat von Kieselsäureamikronen.

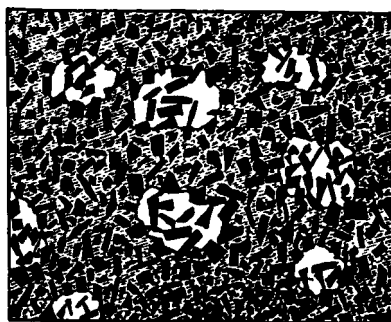


Fig. 42.
Submikroskopische Luftblasen im Gel
der Kieselsäure.

- Kieselsäureamikronen
- Gas im Gel.
- ▣ Benzol im Gel.

¹ Durch dieselbe soll natürlich keine bestimmte Vorstellung über Form, Gestalt und Lagerung der Amikronen festgelegt werden.

² Die Wabenstruktur kann natürlich auch noch anders, etwas komplizierter gedacht werden.

³ W. *Bachmann*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 165 (1911).

108. Entwässerung der Kieselsäure bei stufenweise vermindertem Dampfdruck. (III. Aufl. Kap. 61.)

Über das Verhalten der Hydrogele der Kieselsäure bei der Entwässerung Untersuchungen hat *van Bemmelen*¹ eingehende und wichtige Untersuchungen durchgeführt. *van Bemmelen*. Die Methode ist in Kap. 27 kurz mitgeteilt.

Es ergab sich, daß der allgemeine Gang der Entwässerung sehr verschiedenen ausfällt, je nach der Bereitungsweise, der Vorgeschichte und dem Alter des Hydrogels. Der gewöhnliche Gang der Entwässerung ist schematisch in Fig. 43 angedeutet.

Die Dampfspannung nimmt zunächst längs der Kurve A_β ab, während gleichzeitig das Volumen des Hydrogels sich nach Maßgabe der Wasserabgabe

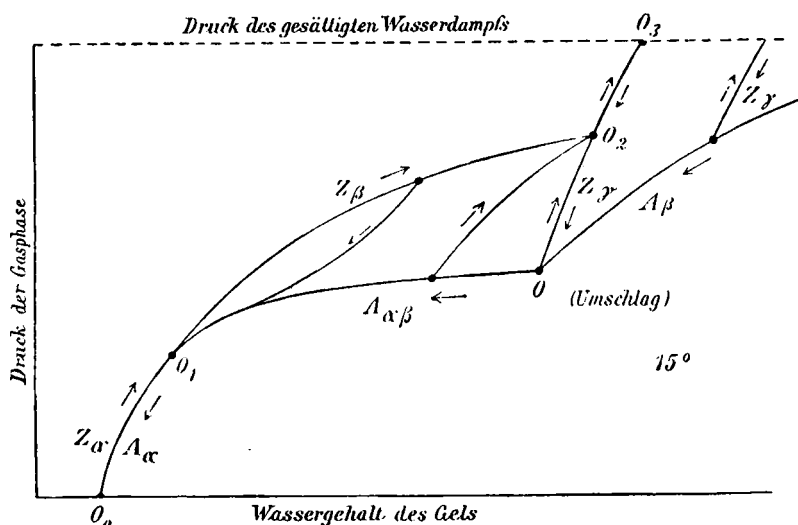


Fig. 43. Schematische Kurve nach *van Bemmelen*

verringert. In Punkt O , dem „Umschlagspunkt“, erhält die Kurve einen Knick. Längs des Kurventeils OO_1 wird ein beträchtlicher Teil des Wassers bei nahezu konstantem Druck abgegeben. Das Volumen der Kieselsäure bleibt trotz der Wasserabgabe annähernd konstant. Gleichzeitig macht sich noch eine eigentümliche Erscheinung bemerkbar: Das Hydrogel trübt sich, wird porzellanartig weiß und klärt sich allmählich wieder; in Punkt O_1 ist es wieder vollständig klar geworden. Die weitere Entwässerung bis zu einem geringen Wassergehalt, der erst durch Glühen ausgetrieben werden kann, erfolgt längs der Kurve A_α . Es ist sehr bemerkenswert, daß die Entwässerung längs der Kurve A_β vollständig irreversibel verläuft derart, daß man bei der Wiederwässerung ganz neue Kurven erhält, die in Z_γ beispielsweise dargestellt sind.

¹ *van Bemmelen*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 233 bis 356 (1897); **59**, 225 bis 247 (1908); **62**, 1 bis 23 (1909). Vgl. auch „Die Absorption“, gesammelte Abhandlungen usw., herausgegeben von *W. Ostwald*, Dresden 1910 (mit einem Porträt des Verfassers).

Hingegen ist das Kurvenstück O_0O_1 vollständig reversibel; die Wiederwässerungskurve Z_α fällt mit der Entwässerungskurve zusammen. Ganz eigentümlich ist das Verhalten im Kurvenstück OO_1 . Jeder Punkt dieses Kurvenstückes kann durch geeignete Wiederwässerung und darauffolgende Entwässerung beliebig oft erreicht werden. Von O_0 aus z. B. durch Wiederwässerung längs des Kurvenstückes $O_0O_1O_2O_3$ und Wiederentwässerung längs O_3OO_1 , nicht aber längs der Entwässerungskurve O_1O (Hysteresis).

Hysteresis.

Aus dem Umstand, daß der Punkt O öfter bei 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Kieselsäure, der Punkt O_1 bei 1 Mol. Wasser liegt, könnte man schließen, daß es sich hier um Zersetzung von Hydraten handelt. Die Dampfspannung im Punkt O würde der Zersetzungsspannung des Orthohydrats entsprechen, und die Trübung dem Auftreten einer neuen Phase. Dieser Auffassung des Vorganges widersprechen unter anderem zahlreiche Kurven *van Bemmelen*, aus welchen hervorgeht, daß der Umschlag nicht immer bei 2 Mol. Wasser einsetzt, sondern bei 1,5 bis 3,0, daß ferner der Punkt O_1 öfter zwischen 0,5 und 1 liegt, ferner die Beobachtung, daß der Umschlag oft bei verschiedenem Dampfdruck auftritt.

Schon *van Bemmelen* hat sich daher gegen die Annahme einer Zersetzung von Hydraten ausgesprochen. Entscheidend scheint mir aber für die Tatsache, daß die Wasserabgabe längs OO_1 auf Entleerung der im Gel vorgelassenen Hohlräume zurückzuführen ist, die Beobachtung zu sein, daß man eben diese Hohlräume nachträglich mit Alkohol, Benzol, Benzin, ja mit jeder beliebigen Flüssigkeit füllen kann, und daß man bei der abermaligen Eintrocknung bei allen flüchtigen Flüssigkeiten gleichfalls die Erscheinungen des Umschlages beobachten kann.

*Bachmann*¹ hat die von 3 verschiedenen trockenen Kieselsäuregelen aufgenommene Flüssigkeitsmenge bestimmt und gefunden, daß die verschiedenen Flüssigkeiten nur nach Maßgabe der vorhandenen Hohlräume aufgenommen werden, nicht aber in stöchiometrischen Verhältnissen. Dies ist in überzeugender Weise aus nachstehender Tabelle 26 bei Gel Nr. 5 und Nr. 2 zu entnehmen.

Hohlraumvolumen.

Das aus der Flüssigkeitsaufnahme berechnete Hohlraumvolumen ist bei einem bestimmten Gel konstant, das Molarverhältnis (IV) schwankt sehr bedeutend.

Eine Frage, welche für die Beurteilung des Gels der Kieselsäure von größter Wichtigkeit ist, betrifft aber die Größe dieser Hohlräume.

Größe der Hohlräume.

Über die ultramikroskopische Struktur des Gels ist schon einiges mitgeteilt. Daraus ergibt sich, daß die Struktur eine sehr feine sein muß. Aus der schnellen, vollständigen Durchtränkbarkeit ergibt sich ferner, daß das Hydrogel von untereinander zusammenhängenden Poren durchsetzt sein muß.

Führt man die Dampfdruckerniedrigung des Wassers im Hydrogel der Kieselsäure auf das Vorhandensein von außerordentlich feinen Kapillaren zurück, so läßt sich unter der Annahme, daß die Gesetze der Kapillarität für

¹ W. Bachmann: Zeitschr. f. anorg. Chemie 79, 202 bis 208 (1912).

Tabelle 26.

I		II	III	IV	V	VI
Nr. des SiO ₂ -Gels und Menge	Nr.	„Imbibierte“ Flüssigkeit Spez. Gew.	Flüssigkeitsaufnahme in g und Gew.-%	Flüssigkeits- aufnahme in Mol pro Mol SiO ₂	Hohlraum- volumen in cmm**	Hohlraumvol. pro g Gelsubstanz in ccm**
Nr. 3 0,5200 g	1	(a) Chloroform 1,477 bei 25°*	0,2238 = 43,04% (25–27°)	0,218	152	0,2923
	2	(b) Äthyljodid 1,934 bei 25°*	0,2980 = 57,3% (ca. 25°)	0,222	154	0,2960
	3	Chloroform (Kontrollbest.)	0,2230 = 42,9% (ca. 19°)	0,2165	151	0,2902
Nr. 5 0,5216 g	4	(c) Wasser 0,9984 bei 20°	0,1886 = 36,15% (ca. 20°)	1,213	189	0,3621
	5	(d) Benzol 0,8791 bei 20°	0,1615 = 30,96% (ca. 20°)	0,239	183,9	0,3521
Nr. 2 0,3672 g	6	(e) Wasser	0,2318 = 63,1% (ca. 18°)	2,119	232	0,6325
	7	(f) Wasser	0,2280 = 62,1% (ca. 18°)	2,083	228,4	0,6226
	8	(g) Benzol 0,8791 bei 20°	0,2024 = 55,2% (ca. 20°)	0,427	230	0,6270
	9	(h) Acetylen tetrabromid 2,9710 bei 17,5	0,6720 = 183,0% (17,5°)	0,320	226,1	0,6160
	10	(i) Wasser (Kontrollbest.)	0,2276 = 62% (18°)	2,080	228	0,6210

* Dichtebestimmung von *Bachmann*. ** Die Daten der Vertikalkolonnen V und VI wurden unter der Annahme berechnet, daß eine Volumkontraktion der aufgenommenen Flüssigkeiten nicht statthat.

diese sehr feinen Hohlräume gelten, ein Anhalt über die Größe derselben gewinnen. Der aus der Dampfdruckerniedrigung zu berechnende Kapillardurchmesser ist meist recht klein.

109. Anwendung der Kapillaritätstheorie auf den Entwässerungsvorgang. (III. Aufl. Kap. 62.)

Verfasser hat im Jahre 1911 eine Theorie der Dampfdruck-Konzentrationsisotherme *van Bemmelen*s entwickelt, die auf einer Anwendung der bekannten Kapillaritätstheorie auf Gebilde mit sehr feinen Hohlräumen beruht¹ und einen neuen Weg eröffnet, die Größe des Kapillardurchmessers annähernd zu er-

¹ *R. Zsigmondy*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 356 bis 377 (1911), ausführlich wiedergegeben in den früheren Auflagen dieses Buches (Kap. 62 bis 62b).

mitteln. Die daran anschließenden Arbeiten haben nicht nur zu einer Bestätigung der Voraussetzungen geführt, sondern auch die Grundlage gegeben zu einer Erklärung der höchst merkwürdigen Strukturänderungen des Gels der Kieselsäure mit der Alterung und beim Glühen (s. Kap. 111 bis 112). Auch eine technische Anwendung haben die erzielten Erkenntnisse gebracht, indem man das Gel der Kieselsäure ähnlich wie die Adsorptionskohle zur Wiedergewinnung von Dämpfen in Abgasen verwenden kann. Die Theorie setzt feste, unveränderte Gelwände voraus, bezieht sich daher nur auf den Kurventeil $O O_1 O_0 O_2 O_3 O$ der Kurve *van Bemmelen* (Fig. 43, S. 76). Danach ist der Kurventeil $O O_0$ auf Entfernung der Flüssigkeit aus den Hohlräumen zurückzuführen, der reversible Teil $O_1 O_0$ auf Adsorption der Moleküle der Flüssigkeit an den Gelwänden¹, die obere Hysteresisschleife im Gebiete $O_1 O_2$ auf unvollkommene Benetzung der Gelwände bei der Wiederwässerung und die damit verbundene Vergrößerung der Krümmungsradien der Flüssigkeit. Die reversible Änderung des Gels längs $O_3 O$ wurde auf eine Volumkontraktion des Gels innerhalb der Elastizitätsgrenzen desselben infolge der Ausbildung der Menisken zurückgeführt. In der Tat übt die Begrenzung mit konkaven Menisken einen Zug auf die darunter befindliche Flüssigkeit und einen Druck aus auf die Wände, welche ihr als Stütze dienen.

Diese Theorie der Isothermen *van Bemmelen* ist ganz unabhängig davon, ob man Kapillaren mit zylindrischen Wänden oder unregelmäßig gestaltete Hohlräume annimmt, denn die Beziehung zwischen Krümmungsradien der Flüssigkeit und Dampfdruck bleibt auch bei unregelmäßigen Hohlräumen bestehen. Die Entleerung wird stets zunächst aus den größeren Hohlräumen und dann aus den feineren erfolgen² (s. Kap. 110, Umschlag).

110. Bestätigung der Theorie. (III. Aufl. Kap. 62c.)

Eine überaus gute Bestätigung hat die Theorie durch eine Untersuchung von *Anderson*³ erhalten.

¹ Man kann auch annehmen, daß dieser Teil auf Entleerung noch feinerer Kapillaren zurückzuführen ist, wie das *Patrick* neuerdings tut; auch Zersetzung von Hydraten gäbe eine Erklärung.

² *W. Patrick* hat neuerdings Einwände gegen diese Theorie erhoben (vgl. *Zsigmondy-Festschrift der Koll.-Zeitschr.* 1925, S. 272). *Patrick* übernimmt den wesentlichen Gedanken der Erniedrigung der Dampfspannung in engen Hohlräumen und leitet eine neue Theorie ab, auf die von anderer Seite eingegangen werden wird (vgl. *Erich Hückels Monographie in Zsigmondys Sammlung: Kolloidforschung in Einzeldarstellungen*, demnächst erscheinend). Seine neue Entdeckung besteht hauptsächlich darin, daß das Hysteresisgebiet ausgeschaltet werden kann durch gründliches Evakuieren. Das ändert an der Ermittlung der Hohlraumdurchmesser auf Grund der von *Anderson* gebrauchten Formel sehr wenig, erfordert nur eine kleine Korrektur, die bei größeren Kapillaren nicht allzusehr ins Gewicht fällt (bei sehr feinen Poren, nahe den molekularen Dimensionen sollte die Formel überhaupt nicht angewandt werden). Die Behauptung *Patrick's*, daß *Zsigmondy* und *Anderson* annehmen, das innere Volumen der Kieselsäure baue sich auf Poren von annähernd gleichem Durchmesser auf, wird schon durch den Inhalt des nächsten Kapitels widerlegt.

³ *J. S. Anderson: Zeitschr. f. phys. Chemie* 88, 191 bis 228 (1914) und Inaug.-Diss. Göttingen.

Anderson hat auf Veranlassung des Verfassers ein trockenes Gel der Kieselsäure der Einwirkung von Benzol-, Alkohol- und Wasserdämpfen ausgesetzt und die Isothermen für Entleerung und Wiederfüllung der Hohlräume des Kieselsäuregels mit Wasser, Alkohol und Benzol festgestellt. Es zeigte sich, daß die Kurven für Alkohol und Benzol der Entwässerungsisotherme ganz analog sind, und daß insbesondere die Hysteresiserscheinungen im Kurven-

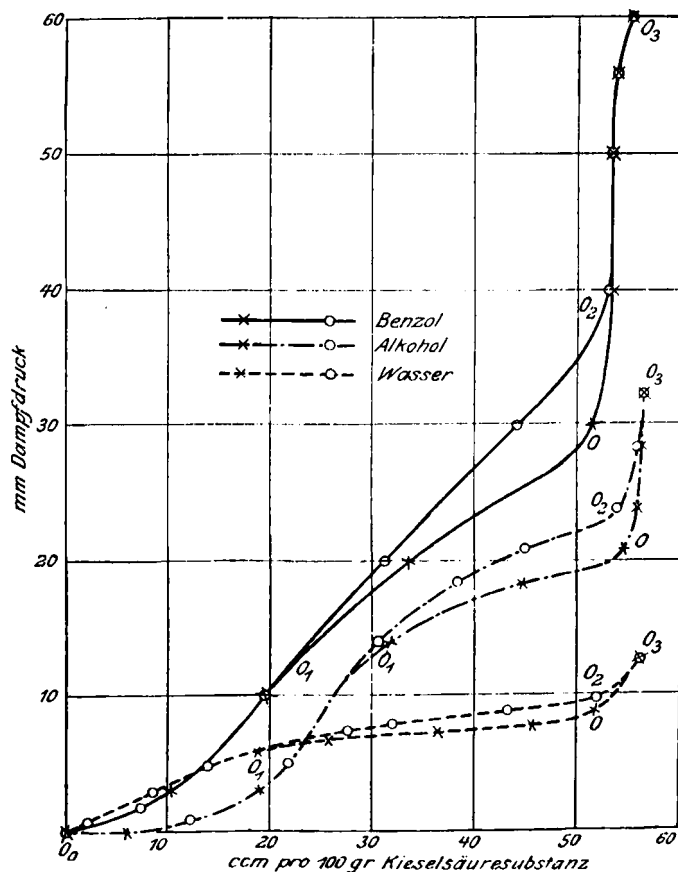


Fig. 44. Volumina der Flüssigkeiten im Gel.

teil OO_1O_2O ebenso ausgeprägt sind wie bei Wasser (Fig. 44). Die Kurven haben eine etwas andere Form als bei van Bemmelen, was auf die Bereitungsart des Gels und auf den Umstand zurückzuführen ist, daß die Hohlräume nicht so gleichmäßig sind wie bei van Bemmelen.

Dem Umschlagspunkt O van Bemmelen's entspricht der Teil stärkster Krümmung der Entwässerungskurve. Bei weiterer Verflüchtigung der Flüssigkeit tritt in allen Fällen Trübung auf, geradeso wie bei van Bemmelen. In diesem Gebiete (OO_1) erfolgt die Entleerung der Hohlräume; bei van Bemmelen's

Isotherme ist dieser Teil der Kurve in der Regel annähernd horizontal, was auf große Gleichförmigkeit der Hohlräume schließen läßt; bei *Andersons* Isothermen ist er gegen die Abszissenachse geneigt; die Hohlräume werden also nicht bei konstantem, sondern bei allmählich abnehmendem Dampfdruck entleert, woraus man schließen kann, daß die Kapillaren ungleiche Größe besitzen und zunächst die größeren, dann die kleineren entleert werden.

Mit Hilfe einer von der Kapillaritätstheorie gegebenen Formel vermag man aus der Dampfdruckerniedrigung, welche eine Flüssigkeit in zylindrischen Kapillaren erfährt, den Krümmungsradius r zu berechnen¹.

Dieser ist

$$r = 2T \frac{s_0}{\sigma} \ln \frac{p_0}{p_1}$$

worin

- σ die Dichte der Flüssigkeit,
- s_0 die Dampfdichte an der ebenen Oberfläche,
- p_0 den Dampfdruck an der ebenen Oberfläche
- p_1 den Dampfdruck an der Oberfläche des Meniscus
- T die Oberflächenspannung der Flüssigkeit

bedeuten.

Unter der Voraussetzung, daß die Kapillaritätsgesetze hier noch Gültigkeit haben, kann man diese Formel in erster Annäherung auf das Gel der Kieselsäure anwenden. *Anderson* hat die Rechnung für die Umschlagspunkte *O* (die Punkte stärkster Krümmung der Entleerungskurven) durchgeführt und findet den Radius r aus allen drei Kurven in unerwartet guter Übereinstimmung zu annähernd $2,6 \mu$ mit kleinen Abweichungen in der ersten Dezimale.

Die Einzelwerte von r sind folgende:

für Wasser	2,60 m μ ,
„ Alkohol	2,54 „,
„ Benzol	2,79 „.

Für die Punkte O_1 sind die entsprechenden Werte r_1 folgende:

für Wasser	1,37 m μ ,
„ Alkohol	1,21 „,
„ Benzol	1,35 „.

Hierzu ist zu bemerken, daß man nach obiger Formel nur dann den Durchmesser der Kapillaren selbst berechnen kann, wenn man die Dicke der die Hohlräume des Gels bekleidenden (adsorbierten) Flüssigkeitsschicht, die wir mit δ bezeichnen wollen, gegen den Radius r vernachlässigen kann. Dies ist bei den sehr kleinen Hohlräumen des Gels nicht mehr der Fall. Der wahre Kapillarradius ergibt sich für den Punkt *O* zu $r + \delta$ und der Durchmesser zu $2r + 2\delta$, er wird also etwas größer sein, als oben angegeben ist. Bringt man diese Korrektur an, so werden die Kapillardurchmesser um etwa 0,3 bis 3μ größer als die doppelten Krümmungsradien der Kapillardurch-

¹ Die hier gegebene Formel ist auf sehr kleine Hohlräume besser anwendbar als die in der 1. Auflage dieses Buches mitgeteilte (vgl. die zitierte Arbeit von *Anderson*).

messer; für den Punkt *O* würde sich also der Durchmesser zu etwa 8 $m\mu$ ergeben¹.

Die Resultate *Andersons* dürfen im Verein mit den vorher erwähnten Tatsachen wohl als sicherer Beweis dafür angesehen werden, daß der Bau des Gels der Kieselsäure ein amikroskopisch feiner ist und daß die Dampfdruckerniedrigung der vom Gel aufgenommenen Flüssigkeiten im Umschlagsgebiet nicht auf Hydratbildung zurückzuführen ist, sondern auf die Tensionserniedrigung, welche Flüssigkeiten in engen Hohlräumen infolge der Ausbildung konkaver Menisken erleiden.

Ursachen der
Dampfdruck-
erniedrigung.

Zu den drei tensionserniedrigenden Faktoren: chemische Bindung, Lösung in nichtflüchtigen Substanzen und Adsorption tritt noch ein vierter: die kapillare Dampfdruckerniedrigung; sie muß in allen Fällen berücksichtigt werden, wo äußerst feinporige Gebilde mit Sicherheit nachgewiesen sind, wie bei vielen anorganischen Hydrogelen.

Neuerdings hat *Bachmann*² gefunden, daß viele andere Körper, die von amikroskopischen Hohlräumen durchsetzt sind, Dampfspannungsisothermen ergeben, die denen des Gels der Kieselsäure ganz analog verlaufen und auf die, da die Hohlräumchen jener Körper feste Wände besitzen, die Theorie sich ohne weiteres übertragen läßt. Hierher gehören: Kokosnußkohle, Permutit, Hydrophan, sowie auch die durch Alkohol gehärteten Gelatinegele, deren Hohlräume ganz wie das Kieselsäuregel einen Flüssigkeitsaustausch³ gestatten. An den gehärteten Gelatinegelen zeigte schon *Bütschli*, daß sie eine Hohlraumstruktur aufweisen, ferner die Umschlagserscheinung u. a. m. zeigen, genau so wie das feste Kieselsäuregel. Ausführliches über die Isothermen der *Bachmannschen* Arbeit und deren Deutung ist in der Originalarbeit⁴ einzusehen.

Besonders interessant ist das Verhalten des Hydrophans⁴, der, als ein in geologischen Zeiträumen gealtertes Gel der Kieselsäure, sich vollständig als das, den Endzustand der Alterung darstellende Glied, den in Fig. 45 gegebenen Isothermen von Kieselsäuregelen zunehmenden Alters zuordnet; ferner das Verhalten der Kokosnußkohle, die neben Adsorption auch Kondensation des Wassers in zwei deutlich gesonderten Systemen von Hohlräumen verschiedener Größe erkennen läßt, deren Entstehung auf zwei der Größe nach verschiedene, wohl in der Struktur der Pflanzenfaser selbst schon begründete Struktursysteme zurückzuführen ist.

Über das Benzolgel der (gehärteten) Gelatine siehe den Abschnitt über Gelatine (III. u. IV. Aufl. Kap. 128a).

¹ Zu einem nur wenig größeren Werte würde die Rechnung führen, falls die beiden Hysteresisschleifen in eine Linie zusammenfallen sollten.

² *W. Bachmann*: Über Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur. Zeitschr. f. anorg. Chemie **100**, I bis 76 (1917).

³ *W. Bachmann*: l. c., S. 50.

⁴ *W. Bachmann*: l. c. S. 40—42.

111. Irreversible Zustandsänderungen (Kurve A_β). (III. Aufl. Kap. 62 d.)

Bei der Entwässerung des Hydrogels der Kieselsäure längs A_β treten uns zwei Fragen von Wichtigkeit entgegen:

1. Die Frage: Warum kann die A_β -Kurve nicht in entgegengesetztem Sinne durchlaufen werden?

2. Die Frage nach der Natur der irreversiblen Änderungen im Bau des Gels, die längs A_β , also solange das Gel noch nicht fest geworden ist, mit der Zeit eintreten. Wie weiter unten gezeigt wird, hat *van Bemmelen* festgestellt, daß eine monate- oder jahrelange Alterung des Gels bei konstantem Dampfdruck stets Änderung der Lage und Länge des Kurvenstücks (OO_1) herbeiführt (Fig. 45).

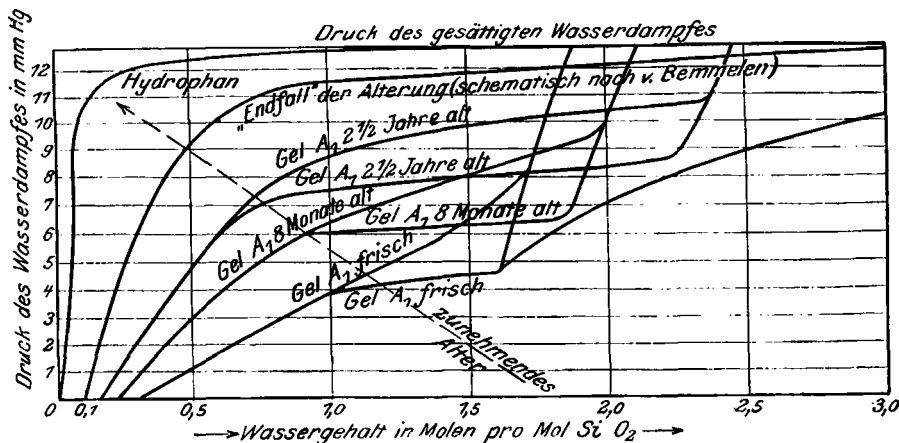


Fig. 45. Einfluß der Alterung.

Was die erste Frage anlangt, so sind zur Zeit noch verschiedene Erklärungsmöglichkeiten vorhanden; ihre Beantwortung erfordert noch eingehendes Studium.

Die zweite Frage scheint schon eher einer Beantwortung zugänglich zu sein. Beim Versuch einer Erklärung der zeitlichen Veränderungen des Gelbaues müssen jedenfalls zwei Vorgänge in Betracht gezogen werden, die in der Kolloidchemie überall eine große Rolle spielen; die Teilchenvereinigung, ähnlich der bei der Koagulation der Metallkolloide auftretenden¹, dann die Vergrößerung von Ultramikronen auf Kosten kleinerer, also Teilchenwachstum eventuell durch Krystallisation².

¹ Bei der Koagulation der Kieselsäure tritt keine so weitgehende Lostrennung vom Wasser ein wie bei den Metallkolloiden. Betrachtet man die Amikronen im Gel der Kieselsäure als durch Wasserhüllen voneinander getrennt, so ist noch ein weiter Spielraum für das Zusammentreffen derselben unter Durchbrechung der Wasserhüllen gegeben.

² Das Auftreten von Kieselsäurekryställchen im Gel der Kieselsäure bei höheren Temperaturen ist schon mehrfach beobachtet worden (vgl. S. 67). Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird zweifellos Krystallisation eintreten können, nur erfolgt vermutlich das

Beide Vorgänge müssen zu einer Verfestigung des Gelgerüsts und zu einer Vergrößerung der Hohlräume führen, wenn sie unter Bedingungen erfolgen, bei welchen das Gesamtvolum des Systems Kieselsäure-Wasser annähernd konstant erhalten wird, also bei Aufbewahrung unter Wasser oder bei konstantem Dampfdruck.

Man kann auch Dehydratation ursprünglich vorhandener chemischer Hydrate zur Erklärung mit heranziehen, diese darf aber mit der viel größeren Wasserabgabe des Gels längs A_β nicht verwechselt werden.

Einfluß der Alterung. Wenn bei langem Aufbewahren eines Gels unter Wasser oder bei konstantem Dampfdruck Krystallisationsprozesse oder dgl. zu einer Erweiterung der Hohlräume im festen trockenen Gel führen, so muß der Dampfdruck im Umschlag bei derartig gealterten Gelen größer sein als bei frischen. Dies ist, wie aus Fig. 45 ersichtlich, tatsächlich der Fall: je älter das Hydrogel, um so höher liegt der Umschlag. Die Alterung des Gels erfolgte hier bei Aufbewahrung unter gesättigtem Wasserdampf.

In das Diagramm Fig. 45 nach *van Bemmelen* ist auch die früher erwähnte Kurve des Hydrophans nach *Bachmann* aufgenommen. Wie man sieht, paßt die letzte Kurve gut zu den anderen und stellt so den „Endzustand“ der Alterung dar.

112. Volumen der Luft in den Hohlräumen. (III. Aufl. Kap. 63.)

*van Bemmelen*¹ fand folgende spez. Gewichte der trockenen Hydrogele:

A_1 (frisch)	Nr. 107	1,17
A_1 6 Monate alt	Nr. 105	1,05
A_1 5 Jahre alt	Nr. 106	0,9

Daraus und aus dem spez. Gewicht der Gelsubstanz² selbst hat *van Bemmelen* das Volumen der Hohlräume auf 1 Volumen Gelsubstanz berechnet und folgende Werte für das frische und gealterte Gel gefunden³:

A_1 (frisch)	0,71
A_1 6 Monate alt	0,94
A_1 5 Jahre alt	1,25

Das Volumen der adsorbierten Luft ist bedeutend größer als das der Hohlräume, woraus folgt, daß die Luft im Hydrogel verdichtet ist. Auf 1 Volumen Hohlräume kommen folgende Volumina Luft von Normaldruck und Temperatur:

A_1 (frisch)	4,2
A_1 6 Monate alt	2,65
A_1 5 Jahre alt	2,0

Diese Zahlen sprechen dafür, daß eine Verringerung der Gesamtoberfläche der Gelteilchen durch Alterung herbeigeführt worden ist; denn je kleiner die

Wachstum so langsam, daß die Krystalle im Verlauf einiger Monate oder Jahre optisch noch nicht nachweisbar werden. Mit Hilfe des Röntgendiagrammes nach *Debye-Scherrer* kann man allerdings Kryställchenbildung nachweisen (vgl. Anhang der III. Auflage).

¹ *van Bemmelen*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 114 bis 117 (1898).

² Das spez. Gewicht der Gelsubstanz ist nach einer neuen Methode von *J. S. Anderson* (l. c. siehe S. 79) zu 2,05 gefunden worden.

³ Über Einzelheiten siehe die Originalabhandlung S. 115.

Oberfläche, um so weniger Gas kann dieselbe durch Adsorption aufnehmen. Gleichzeitig sind aber, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, die Hohlräume vergrößert. Es spricht dies sehr für das vorher erwähnte Heranwachsen von Ultramikronen auf Kosten kleinerer, einem Krystallisationsprozeß vergleichbar.

113. Einfluß des Glühens auf das Hydrogel der Kieselsäure.

(III. Aufl. Kap. 64.)

Ein ganz schwaches Glühen des Hydrogels hat folgenden Einfluß auf die Wasseraufnahme desselben: Die Größe des Drucks, im Gebiete OO_1 ändert sich wenig, aber das Konzentrationsintervall OO_1 nimmt stark ab; stärkeres Glühen wirkt in ähnlichem Sinne, wie aus folgender Fig. 46, die von Bemmelen¹ Arbeit entnommen ist, zu ersehen ist. Bei starkem Glühen verliert schließlich das Hydrogel fast ganz seine Wasseraufnahmefähigkeit.

Nach Bütschli² ist ein Salzgehalt des Gels (der durch Auswaschen meist schwer zu entfernen ist) von Einfluß auf die Veränderungen beim Glühen. Während fast salzfreie Gelstücke sich im Innern kaum verändern, zeigen salzhaltige eine bemerkens-

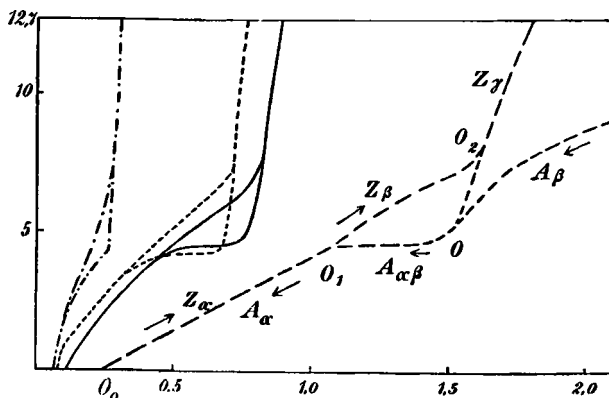


Fig. 46. Einfluß des Glühens.

--- Gel A_1 frisch.
 Gel A_1 kurz geglüht.
 - · - · - Gel A_1 noch einmal kurz geglüht.
 - - - - Gel A_1 nach der Entwässerung 10 Minuten geglüht.

werte Veränderung, indem sie sich trüben und das Vermögen, Wasser aufzunehmen, einbüßen. Es konnte in solchen geglühten Stücken eine sehr deutliche Wabenstruktur bzw. die Ausbildung von Sphäriten nachgewiesen werden.

Auf Grund der Kurven und des mikroskopischen Befundes könnte man sich etwa folgendes Bild von den Vorgängen machen: Im Platintiegel werden die Gelstücke verschiedenen Temperaturen ausgesetzt; dabei sintern sie an den stärker erhitzten Stellen zusammen. Spuren von Alkalisalzen, die im Hydrogel meist enthalten sind, begünstigen den Vorgang.

An den weniger erhitzten Stellen oder an solchen, die ganz salzfrei sind, wird das Gelgewebe noch intakt bleiben, die Poren haben ihre ursprüngliche Größe, der Umschlag muß daher noch bei demselben Dampfdruck erfolgen, bei dem er früher eingetreten ist³. Da aber ein Teil der Poren vernichtet oder

¹ van Bemmelen: Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 350 (1896).

² O. Bütschli: Untersuchungen über Mikrostruktur usw., S. 337.

³ Die geringfügige Erniedrigung des Umschlages läßt allerdings auf ein, wenn auch unbedeutendes, Einschrumpfen der Poren schließen.

dem Dampfdurchtritt entzogen ist, so kann im ganzen nicht soviel Wasser aufgenommen werden wie vorher: daher die Kurven mit dem verkürzten Umschlag bei annähernd gleichem Dampfdruck.

Bei stärkerem Glühen sintert das Gel und verschließt schließlich sämtliche Poren, wie stets in solchen Fällen, unter Krystallisation.

114. Adsorption im Gel der Kieselsäure. (III. Aufl. Kap. 65.)

Bisher ist das Verhalten des trockenen Gels der Kieselsäure gegenüber Dämpfen unterhalb des Siedepunktes der den Dampf erzeugenden Flüssigkeit eingehender besprochen worden. Die beiden wesentlichen Momente sind Adsorption und Kondensation der Dämpfe in den Hohlräumen. Es war zu erwarten, daß beide Vorgänge auch oberhalb der Siedepunkte der Flüssigkeiten zu beobachten sein werden, daß aber bei Temperaturen weit über den Siedepunkten die Kondensation verschwinden und nur mehr Adsorption zu beobachten sein werde.

*Patrick*¹, der diese Verhältnisse auf Vorschlag des Verfassers näher untersucht hat, kam in der Tat zu einer Bestätigung dieser Erwägungen. Zunächst zeigte sich, daß das Gel der Kieselsäure entsprechend seiner großen Innenfläche („inneren Oberfläche“) auch ein sehr beträchtliches Adsorptionsvermögen für Gase besitzt. Hierin steht es neben der Kokosnußkohle an erster Stelle². Vorversuche ergaben, daß man das Gel der Kieselsäure auf 300° C erhitzen kann, ohne die Gelstruktur zu verändern. Durch kräftiges Evakuieren kann man den in ihm enthaltenen Wasserrest bis auf 3,5 Proz. entfernen, ohne die Adsorptionsfähigkeit des Gels herabzusetzen.

Spätere Versuche *Patricks* in Amerika zeigten, daß man die Hysteresis beseitigen und ganz reversible Kurven erhalten kann, wenn man alle Luft vollständig entfernt; offenbar ist also die adsorbierte Luft die Ursache der unvollkommenen Benetzung bei der Wiederwässerung.

Adsorption radioaktiver Stoffe. Von Wichtigkeit für die Anreicherung bzw. Trennung radioaktiver Substanzen von anderen Beimengungen erwies sich die von *Ebler* und *Fellner*³ erfundene „fraktionierte Adsorption“, die darin besteht, daß man z. B. Lösungen, welche in der Volumeinheit geringe Mengen radioaktiver Substanzen enthalten, mit Kieselsäure schüttelt, hierauf die Kieselsäure abdekantiert und mit Flußsäure verjagt, dann eindampft, den erhaltenen aktiven Rückstand löst und die Lösung mit neuer Kieselsäure behandelt, ein Verfahren, welches man bis zur gewünschten Anreicherung der aktiven Substanz öfters wiederholt. Die Aktivität des adsorbierten Anteils überwiegt die des nichtadsorbierten jedesmal erheblich.

Diesem hier praktisch ausgenutzten Adsorptionsvermögen des Gels der Kieselsäure für radioaktive Stoffe kommt auch in der Natur eine große Be-

¹ *W. A. Patrick*: Inaug.-Diss. Göttingen 1914.

² Ein Vergleich dieses Gels mit den modernen Adsorptionskohlen, die besonders kräftiges Kondensationsvermögen besitzen, ist noch nicht durchgeführt [vgl. *W. Mecklenburg*: Zeitschr. f. angew. Chemie **37**, 873 (1924)].

³ *E. Ebler* und *M. Fellner*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **72**, 1 bis 30 (1912).

deutung zu, u. a. bei der Verteilung der Radioelemente in radioaktiven Mineralquellen auf die verschiedenen Quellenbestandteile (Wasser, Sedimente, Mutterlaugen, Absätze in Quellspalten usw.).

115. Färbungen des Gels der Kieselsäure. (III. Aufl. Kap. 66.)

Das beträchtliche Adsorptionsvermögen gegen gelöste Stoffe kann am einfachsten am Verhalten gegen Farbstoffe demonstriert werden. Dabei zeigt sich, daß saure Farbstoffe verhältnismäßig schwach und reversibel adsorbiert werden, basische Farbstoffe dagegen sehr kräftig. Die mit Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün erhaltenen Färbungen sind zuweilen außerordentlich intensiv und können durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernt werden. Die Färbungen mit sauren Farbstoffen hingegen lassen sich durch Waschen nahezu vollständig entfernen, auch die mit Kongorot¹.

*Tschermak*² hat Färbeversuche an Gelen der Kieselsäure, die durch Zersetzung von Mineralien gewonnen waren, durchgeführt und gefunden, daß sie sich in feuchtem Zustande schwächer mit Fuchsin oder Methylenblau anfärben als in trockenem Zustande. Kieselsäuren aus verschiedenen Mineralien färben sich in sehr verschiedenem Grade.

In Zusammenhang damit steht das Anfärben von Kaolin und anderen mineralischen Silicaten mit basischen und sauren Farbstoffen, das *Suida*³ eingehend studiert hat. Die sauren Farbstoffe färben nicht, die basischen dagegen (Methylenblau, Fuchsin, Krystallviolett usw.) haften waschecht an. Es ist das wohl auf oberflächliche Bekleidung der Mineralstoffe mit Hydrogel der Kieselsäure zurückzuführen. Behandelt man Kaolin mit Salzsäure, so ändert das nichts an der Fähigkeit, basische Farbstoffe aufzunehmen. Wurde Kaolin aber mit Flußsäure geätzt, so zeigte es die Fähigkeit, sich mit sauren Farbstoffen anzufärben (entsprechend dem Verhalten des Gels der Tonerde, das nunmehr die Oberfläche der Kaolinteilchen bedeckt haben dürfte).

Nach *H. Ambrohn*⁴ färbt sich das Gel der Kieselsäure in violetten Jodlösungen braun. *Küster* verwendet diese Reaktion zum Nachweis von Kieselsäure in Pflanzenteilen.

116. Mikroskopische Beobachtung des Durchtränkens trockener Gele. (III. Aufl. Kap. 67.)

Wie oben ausführlich gezeigt wurde, ist das trockene Gel der Kieselsäure von außerordentlich feinen Poren durchsetzt. Damit steht in Zusammenhang seine Fähigkeit, sich schnell mit Wasser zu durchtränken, Krystalloide ungehindert passieren zu lassen, sich mit diffundierenden Farbstoffen anzufärben, jedoch Kolloidteilchen den Eintritt in das Gelgerüst zu verwehren. Verfasser hat mit getrockneten glasklaren Stücken von Kieselsäure Versuche angestellt, die beweisen, daß man das trockene Gel der Kieselsäure ähnlich wie ein Ultra-

¹ Vgl. auch Versuche von *Rheinbold* und *Wedekind*, I. Teil, S. 94.

² *G. Tschermak*: Zeitschr. f. phys. Chemie **53**, 349 bis 367 (1906).

³ *W. Suida*: Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien **113**, IIb, 725 bis 761 (1904).

⁴ Mitgeteilt von *E. Küster*: Ber. d. D. Botan. Ges. **15**, 136 bis 138 (1897).

filter zur Trennung von Dispersionsmittel und disperser Phase verwenden kann.

Fuchsin dringt
ein in das Gel.

In verdünnte Fuchsinlösungen geworfen, nahmen sie den Farbstoff ganz rapid auf. Kolloidlösungen dagegen gaben ihr Wasser an die trockenen Gelstücke ab, die dasselbe wie ein Schwamm aufsogen, wobei die Oberfläche der Gelstücke mit einer halbfesten Kolloidschicht bedeckt wurde. Ein Gelstückchen, in 10proz. Lösung von kolloidem Silber eingetaucht und sofort aus der Lösung entfernt, zeigte momentan auf seiner Oberfläche einen lebhaft glänzenden Silberspiegel. Benzopurpurin blieb auf der Oberfläche und drang höchstens in die Spalten des Gels ein, nicht aber in die Hauptmasse. Ebenso wurden Carmin und kolloides Eisenoxyd an der Oberfläche gespeichert, ohne in das Innere einzudringen.

nicht aber
Benzopurpurin
usw.

Da bei diesen Versuchen das Hydrogel in kleinere Stücke zerspringt, ist es zweckmäßig, die Beobachtungen bei 20- bis 30facher Vergrößerung unter dem Mikroskop anzustellen und den Überschuss des Hydrosols mit Wasser, Alkohol u. dgl. zu entfernen.

Eindringen von
Wasser.

Beobachtet man das Verhalten eines trockenen Gels der Kieselsäure unter Wasser bei etwa 20facher Vergrößerung, so kann man eine Reihe interessanter Erscheinungen wahrnehmen. Gewöhnlich zerspringt nach wenigen Augenblicken das Hydrogel in eine Anzahl kleinerer Stücke¹. Das Wasser dringt anfangs sehr heftig, später langsamer in das Innere der Kieselsäure ein, die dort befindliche Luft immer mehr zusammendrängend und komprimierend, bis schließlich, wenn nicht neuerdings Zersprengung eintritt, Luftblasen lebhaft durch gebildete Risse entweichen.

Da sowohl die wassergetränkte wie die lufthaltige Kieselsäure vollkommen durchsichtig bleiben, sich aber weitgehend durch ihren Brechungs-exponenten unterscheiden, so hat man Gelegenheit, die Erscheinung ungehindert zu verfolgen. Die luftegefüllte Kieselsäure erscheint wie eine Luftblase in einem stärker brechenden Medium; sie verkleinert sich allmählich bis auf einen geringen Bruchteil ihres ursprünglichen Volumens, und schließlich tritt Entweichen der Luft durch Spalten oder Zerspringen ein, das gleichfalls von lebhafter Gasentwicklung begleitet ist.

Eindringen von
Benzol.

Noch bequemer kann man das Eindringen von Benzol (oder Benzin) beobachten. Seiner geringeren Oberflächenspannung entsprechend dringt es weniger heftig als das Wasser in die Kapillaren ein, und die Gelstücke bleiben meist ganz oder zerspringen nicht explosionsartig wie bei Einwirkung des Wassers.

117. Praktische Verwendungen des Kieselsäuregels. (III. Aufl. Kap. 67a).

Eine der ältesten Anwendungen hat das gallertartige Gel der Kieselsäure gefunden zur Verfestigung der in den Akkumulatoren gebrauchten Schwefel-

¹ Wie schon Bütschli richtig bemerkt, ist das Zerspringen in erster Linie auf Spannungen im Gel zurückzuführen. In zweiter Linie kommt hier aber auch die Kompression der eingeschlossenen Luft mit in Betracht. Nach Ehrenberg: Die Bodenkolloide, 2. Aufl. (1918), S. 61 zerspringt auch trockenes Humusgel im Raume über Schwefelsäure äußerst leicht. Ich selbst habe Ähnliches nur bei feinstporigen Kieselgelen beobachtet.

säure, um sie vor dem Verspritzen bei Erschütterungen z. B. in Straßenbahnen zu bewahren.

Auf Grund der in Kap. 109 bis 116 dargelegten Erkenntnis der Struktur des Gels der Kieselsäure sowie der Adsorption und Kondensation von Dämpfen in demselben hat sich eine umfangreiche industrielle Anwendung des Gels entwickelt, die jetzt bereits überraschende Dimensionen angenommen hat.

Die Fortschritte knüpfen an *Patricks* Arbeiten (vgl. Kap. 114) an und haben in Amerika zur Gründung einer Gesellschaft (der Silica Gel Corporation) geführt, deren Arbeitsbereich die Gewinnung von Kieselsäuregel bildet zu folgenden Zwecken:

1. Wiedergewinnung und Reinigung von Flüssigkeitsdämpfen,
2. Raffinieren von Flüssigkeiten,
3. für katalytische Zwecke.

In Deutschland ist, unabhängig von der amerikanischen Verwertung, gleichfalls eine Industrie zur Ausnutzung des Kieselsäuregels entstanden¹.

Hinsichtlich dieser Verwendungszwecke tritt das Gel der Kieselsäure in Konkurrenz mit den Adsorptionskohlen² und manchen natürlichen Mineralien oder besonders präparierten Erden, die gleichfalls eine feinporige Mikrostruktur besitzen.

Das Gel hat aber, abgesehen von seiner besonders feinen Struktur, den Vorteil, daß man diese Struktur willkürlich variieren und den jeweiligen besonderen Zwecken anpassen kann, und daß ihm gleichzeitig, ebenso wie auch der Kohle, nach besonderen Verfahren Substanzen einverleibt werden können, die ein spezifisches Sorptionsvermögen besitzen für Stoffe, die man aus gasförmigen oder flüssigen Mischungen entfernen möchte, und daß man die sorbierten Stoffe durch Glühen an der Luft entfernen kann, ohne praktisch die Gelwände zu ändern. So ist ein aussichtsreiches Feld für die verschiedensten Anwendungen gefunden.

Abgesehen von der Verdichtung von Flüssigkeitsdämpfen aus Gasgemischen (über dem Siedepunkt der Flüssigkeit) ist insbesondere die Reinigung der Erdölprodukte von schädlichen schwefelhaltigen Beimengungen³ zu erwähnen, wofür besonders die Kieselgele geeignet sind.

Anwendung des Gels zur Petroleumreinigung.

Nach *H. N. Holmes* und *A. Anderson* kann man die Adsorptionsfähigkeit der Kieselgele erhöhen durch Einverleiben von Hydrogelen und Oxyden, die hinterher herausgelöst werden (Literatur siehe Anmerkung⁴).

¹ Firma *Fr. Hermann*, Köln-Bogental, I. G. Farbenindustrie und Elektroosmose-Gesellschaft.

² S. z. B. *Mecklenburg*: Über aktive Kohle. Zeitschr. f. angew. Chemie, **37**, Nr. 54 S. 873 ff. (1924); ferner Prospekte der Farbenfabriken vorm. *Fr. Bayer & Co.* über *Bayer-Verfahren*.

³ Beim älteren Verfahren: Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure wurden auch brauchbare Produkte entfernt.

⁴ *F. Meyer*: Das Raffinieren und die Gewinnung von Petroleumprodukten mit Silica-Gel. Brennstoffchemie **4**, 358 (1923); Journ. of Americ. Chem. Soc. **42**, 951 (1920); *Holmes* und *Anderson*: Journ. of Ind. and Eng. Chem. **17**, 280 (1925); *R. Koetschau*: Zeitschr. f. angew. Chemie **39**, 210 bis 213 (1926); *Meyer*: Petroleum 1924.

Medizinische
Anwendung.

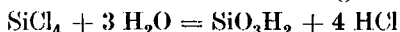
Kolloide Kieselsäure findet auch Anwendung zur Herstellung pharmazeutischer Präparate. Die Eigenschaft des trockenen Gels, Flüssigkeiten intensiv aufzusaugen und in hohem Maße festzuhalten, wird von *Marcus*¹ verwendet, um allerlei Flüssigkeiten (Ichthyol, Perubalsam usw.) in Form staubfeiner Pulver zur Anwendung zu bringen. Derartige, mit Flüssigkeit teilweise imprägnierte Pulver finden Anwendung in der Chirurgie und Dermatologie; sie haben neben desinfizierenden auch austrocknende Eigenschaften. Auch jauchige Gerüche können so beseitigt werden.

Nach *Zunz* verhält sich die nach *Graf Schwerin* durch Elektroosmose hergestellte Kieselsäure gegenüber Toxin und Antitoxin anders als die gewöhnliche (chemisch reine?). Erstere adsorbiert Diphtherietoxin, letztere das Antitoxin.

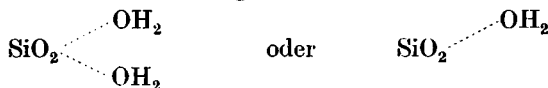
118. Chemische Zusammensetzung der Kieselsäuresole und -gele.

Wie schon weiter oben mitgeteilt, ist die Kieselsäure nach ihrer Entstehung aus Lösungen von Natriumsilicat oder Siliciumtetrachlorid zunächst im Wasser krystalloid gelöst, was im ersten Falle durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung festgestellt wurde.

Solche Kieselsäure diffundiert noch durch Membranen und wird durch Eiweiß nicht gefällt, über ihre Zusammensetzung wissen wir aber noch sehr wenig. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Siliciumtetrachlorid, mit Wasser reagierend, zunächst alle Chloratome durch OH ersetzt, eine Orthokieselsäure bildend, es kann aber auch nach der Gleichung



reagieren. Man kann sich ferner das Wasser in diesen Verbindungen im Sinne von *Werner*, durch Nebenvalezen gebunden, vorstellen, etwa so:



Die „Monokieselsäuren“ können also bereits mit vier verschiedenen Formeln² dargestellt werden, die alle — molekular zerteilt — bei gleichem Gehalt einer Lösung an Silicium zu derselben Gefrierpunktserniedrigung führen würden³. Zwischen diesen Annahmen kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Die Erfahrung lehrt, daß die krystalloiden Lösungen der Kieselsäure, falls sie nicht sehr verdünnt sind, schnell in Kolloide: Sole oder Gele übergehen, also unbeständig sind. Das kann auf mehrfache Weise erklärt werden:

1. Die zunächst gebildete Ortho- oder Metakeselsäure verliert ähnlich wie die Kohlensäure ihr Wasser und die entstehenden Moleküle SiO_2 treten — als in Wasser unlöslich — untereinander oder mit noch vorhandenen Hydraten zu amikroskopischen Teilchen zusammen⁴.

¹ *R. Marcus*: Koll. Zeitschr. 15, 238 (1914).

² Oder mehr, falls man noch mehr Wasser daran bindet.

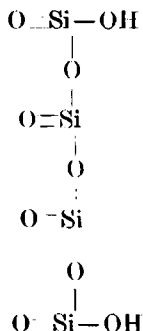
³ Auch die Moleküle von SiO_2 würden ebenso wie die Hydrate auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes wirken, man kann also auf diesem Wege nicht zwischen Hydraten und Anhydrid entscheiden.

⁴ Vgl. auch *A. Gyemant*: Zeitschr. f. Physik 36, 457 (1926).

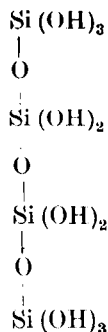
2. Man kann — der Systematik der Silikate von *Groth*¹ folgend — annehmen, daß die Ortho- oder Metakieselsäure unter Wasserverlust zu Hydraten der Di-, Tri-, Tetra-, Pentakieselsäuren usw. durch Kondensation zusammen-treten. So kann aus der Metakieselsäure die Dimetakieselsäure entstehen



aus dieser wieder durch Kondensation eine höhere, z. B. die Tetrakieselsäure:



aus der Orthokieselsäure:



usw. Eine solche Vorstellung ermöglicht die Erklärung zahlreicher Erscheinungen, nicht nur die rapide Zunahme des Molekulargewichts, bei der Alterung², sondern auch die Änderung der Reaktionen mit der Zeit und schließlich die Wasserabnahme im Gel der Kieselsäure bei der Trocknung. Man könnte auch beliebige Verzweigungen der Formeln annehmen, Ringschlüsse, Anhydridbildung durch dieselben, und der Phantasie der Forscher und den sich daran anschließenden Diskussionen sind keine Grenzen gesetzt. Der hier zur Verfügung stehende Raum zwingt indes den Verfasser, die Fortsetzung dieser interessanten Betrachtungen dem Leser zu überlassen.

¹ Vgl. z. B. *Aleggs* Handb. III, 2, S. 340 u. 341

² Denn man kann sich ja beliebig viel Moleküle durch Kondensation verbunden denken.

3. Andere Forscher werden wieder vorziehen, die Bildung höhermolekularer Kieselsäure auf Grund der theoretischen Vorstellungen von *Werner* und *Miolati* sowie von *A. Rosenheim* für richtig zu halten. Man könnte z. B. von der hypothetischen hydratisierten Kieselsäure $(\text{SiO}_6)\text{H}_8$ ausgehend die Bildung von Isopolysäuren (analog der der Heteropolysäuren, z. B. $[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$) annehmen, und würde damit die Bildung der „ β -Kieselsäuren“, welche eiweiß-fällend wirken, vielleicht erklären können.

Verfasser hält es durchaus für möglich, daß eine derartige Vereinigung einfacher Moleküle der Kieselsäure zu Polysäuren oder auch Kondensation in der unter 2. angegebenen Weise erfolgt. Da aber der unter 1. angegebene Vorgang gleichfalls wahrscheinlich ist, in Anbetracht der unmittelbaren Nachbarschaft des Siliciums neben dem Kohlenstoff im periodischen System, da sich ferner die wesentlichen Eigenschaften der kolloiden Kieselsäure auch unter diesen Gesichtspunkten erklären lassen, so hält er zunächst diese Annahme für die einfachste und würde auf eine Diskussion der anderen erst eingehen, falls der Fortschritt der Erfahrungen dieselbe nötig machte.

Es scheint, daß langsam dialysierende Hydrate höheren Molekulargewichts in den kolloiden Lösungen der Kieselsäure vorhanden sind, z. B. solche, die das Eiweiß noch nicht fällen¹; aber erst ein eingehendes Studium kann darüber Auskunft geben.

Es sei auf die interessanten Beobachtungen von *Graham* hingewiesen, der gefunden hat, daß eine 1 Proz. Kieselsäure enthaltende Gallerte mit kaltem Wasser eine Lösung gibt, die nach ihm ein Teil Kieselsäure auf 5000 Teile Wasser enthält, eine 5proz. Gallerte aber eine verdünntere Lösung (1 : 10000), während der Trockenrückstand dieser Gallerte im Wasser unlöslich ist. Falls diese sehr verdünnten Lösungen krystalloid sind, so ist es durchaus nicht ausgeschlossen, daß ein geschickter Experimentator daraus die gelösten Hydrate, die vielleicht verschiedenen Typen angehören, zur Krystallisation bringen und ihre Zusammensetzung feststellen könnte; dann wäre Gelegenheit, die Eigenschaften der Gele auf Grund der Verschiedenheit der Hydrate zu diskutieren; es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß bei den Versuchen, die Krystallisation durchzuführen, keine oder nur Quarzkrystalle entstehen.

Beim langsamen Eintrocknen der gallertartigen Gele hinterbleibt über konzentrierter Schwefelsäure ein recht wasserarmes Hydrogel (z. B. 0,2 bis 0,3 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2 , s. die Kurven *van Bemmelen*); das noch zurückbleibende Wasser entweicht erst bei höherer Temperatur.

Man kann dieses Wasser als Hydratwasser auffassen oder auch als in allerfeinsten Hohlräumen eingeschlossen, resp. adsorbiert annehmen. Für das Vorhandensein von Hydraten spricht das Verhalten gegen Farbstoffe und die Reaktionsfähigkeit gegen Ammoniak; keinesfalls dürfte aber ein einheitliches Hydrat vorliegen; vielmehr sind Mischungen verschiedener Hydrate mit Anhydrid viel wahrscheinlicher.

Öfter sind schon Versuche gemacht worden, besser definierte Hydrate der Kieselsäure durch Zersetzung von Silikaten mit Säuren zu erhalten. Einen

¹ Vgl. die Arbeit von *Willstätter* und *Kraut* (Kap. 107), ferner Vortrag von *W. Biltz*.

solchen Weg hat *Tschermak*¹ eingeschlagen, neuerdings auch *R. Schwarz*. *Tschermak* zersetzte Mineralien, *Schwarz* dagegen künstlich hergestellte Natriumsilikate mit Säuren. Die Grundvorstellung ist die, daß man nach chemischen Gesichtspunkten zu erwarten hätte, daß aus einem Orthosilikat Orthokieselsäure, aus einem Metasilikat Metokieselsäure usw. entstehen sollte. In der Tat hat *Tschermak* durch Zersetzung der den verschiedenen Typen angehörenden Mineralien Kieselsäuren erhalten, die sich in bezug auf Wasserabgabe beim Eintrocknen und durch ihr Vermögen zur Aufnahme von Farbstoffen, z. B. Methylenblau, voneinander unterscheiden.

*Schwarz*² hat derartige Untersuchungen neuerdings wieder aufgenommen. Er stellte durch Zersetzung von krystallinen Silikaten der Bruttoformeln Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ mit 80 proz. Schwefelsäure Kieselsäuren her, die im Gegensatz zum gewöhnlichen Gel pulverig waren und so schon äußerlich einen wesentlichen Unterschied gegen das *Grahamsche* Gel der Kieselsäure aufwiesen.

Bei der Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit zeigten sich Diskontinuitäten, aus deren Lage Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Präparate gezogen wurden. Ebenso erhielt man bei der Acetontrocknung nach *Willstätter* und *Kraut* Andeutungen für die Existenz verschiedener Hydrate.

Verfasser dieses Buches hält beide Methoden noch nicht für beweiskräftig. So konnte *Anderson*³ seinerzeit zeigen, daß auch in der Entwässerungsgeschwindigkeit der in Kap. 110 erwähnten Gele in den Punkten *O* und *O*₁, wie zu erwarten war, Diskontinuitäten auftraten.

Dagegen scheint mir eine neuere Aufnahme der Entwässerungsisotherme an einem bestimmten Kieselsäurepräparat in hohem Maße für ein wirkliches Hydrat zu sprechen (persönliche Mitteilungen von Prof. *R. Schwarz*).

Das betreffende Präparat hinterließ über konzentrierter Schwefelsäure einen Trockenrückstand, der die Zusammensetzung einer Dikieselsäure aufwies. Der Gang der Entwässerung war vollständig abweichend von dem der gewöhnlichen Gele (vgl. Kap. 108 und 110) und entsprach mehr dem Verhalten, das man beim Vorhandensein von Verbindungen erwarten sollte.

Wünschenswert wäre noch die Aufnahme eines *Debye-Scherrer-Diagramms*^{3a} und die Prüfung, ob nach dem vollständigen Entwässern Benzol- und andere Dämpfe von der Kieselsäure aufgenommen werden.

118a. Wasserstoffionenkonzentration und Kolloidäquivalent der Kieselsäurehydrosole.

In neueren Arbeiten haben *Wo. Pauli* und *E. Valkó*⁴ die Wasserstoffionenkonzentration gut dialysierter Kieselsäurehydrosole bestimmt. Die Hydro-

¹ Vgl. Zitat in Kap. 115 und S. 72.

² Ber. 57, 1477 (1924); ibid. 58 (1925).

³ S. Kap. 110 und Anm. 3 S. 79.

^{3a} ist inzwischen erfolgt.

⁴ Koll.-Zeitschr. Ergänzungsband 36, 334 (1925) und ibid. 38, 289 (1926).

sole wurden teils nach *Grahams* Verfahren aus dem *Kahlbaumschen* Präparat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt, die *Grimmauxschen* in der bekannten Weise aus $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + n \text{H}_2\text{O}$.

Die Hydrosole wurden 10 bis 60 Tage lang dialysiert und nach erfolgter Dialyse noch einer 1 bis 3tägigen Elektrodialyse¹ unterworfen. Dadurch wurde eine sehr weitgehende Befreiung der Hydrosole von den Natriumionen erreicht. Die Lösungen enthielten danach 0,5 bis 6,3 Proz. Kieselsäure.

Die Wasserstoffionenkonzentration (resp. Aktivität) wurde sowohl elektrometrisch wie titrimetrisch bestimmt. Beide Methoden führten für jedes Sol zu weitgehend übereinstimmenden Werten, die je nach Herstellung des Hydrosols zwischen 10 bis $30 \cdot 10^{-5}$ schwankten. Bei den durch Elektrodialyse konzentrierten stiegen sie sogar bis gegen $100 \cdot 10^{-5}$ an. Die *Grimmauxschen* Sole hatten eine Wasserstoffionenaktivität zwischen $1,3$ und $3,4 \cdot 10^{-5}$.

Unter der Annahme, daß die Wasserstoffionenkonzentration der Sole ausschließlich auf die von den Kolloidteilchen abdissoziierten Wasserstoffionen zurückzuführen ist, bringen die genannten Autoren die Zusammensetzung der Kolloidteilchen in den Hydrosolen durch folgende Formel zum Ausdruck:

$$[x(\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}) \cdot y\text{SiO}_3\text{H}^-] + y\text{H}^+.$$

Die Werte x/y der Formel (annähernd entsprechend dem „Kolloidäquivalent“, d. h. der Anzahl der auf eine Ladung entfallenden Moleküle SiO_2) betragen für *Grimmaux'* Sole nach *Pauli* 6000 bis 15 000 und sind etwa 10mal größer als die für *Grahams* Hydrosole ermittelten. Das würden die Minimalwerte für das Elektroäquivalent der Mizelle (Kap. 65) sein; denn die Wasserstoffionenkonzentration kann auch zum Teil auf die gegebenenfalls noch in kristalloider Lösung befindlichen Kieselsäuren von niedrigerem Molekulargewicht (Oligo-Kieselsäuren *Willstätters*) zurückgeführt werden². Nur wenn dieselben vollständig durch Dialyse entfernt sind, würde durch das x/y das mittlere Elektroäquivalent der kolloiden (wahrscheinlich polydispersen) Kieselsäure zum Ausdruck gebracht sein. Eine Filtration durch Feinfilter verschiedener Porengröße würde voraussichtlich näheren Aufschluß geben. Aus den Untersuchungen von *Pauli* und *Valkó* ergibt sich vor allem, daß das Mizellgewicht der Kieselsäure ein sehr großes sein muß, denn die Mizelle selbst ist zweifellos polyvalent, enthält also ein Vielfaches des Äquivalentgewichts.

Ferner wird durch die Arbeit von *Pauli* und *Valkó* die Behauptung von *Jordis* widerlegt, daß die kolloiden Lösungen der Kieselsäure Lösungen von Salzen des Siliciumhydroxyds seien.

119. Kolloide Kieselsäure in der Natur, insbesondere im Mineralreiche. (III. Aufl. Kap. 68.)

Das trockene Gel der Kieselsäure kommt mehr oder weniger verunreinigt und verändert auch in der Natur vor, im Mineralreiche als Opal, Chalcedon,

¹ Vgl. *Wo. Pauli*: Koll.-Zeitschr. **31**, 252 (1922) und daselbst **37**, 391 (1925).

² Sollte nämlich noch kristalloid gelöste Kieselsäure vorhanden sein, so würde diese gleichfalls an der Bildung von H^+ beteiligt sein, es würden also weniger H^+ auf die Kolloidteilchen entfallen.

Achat, Hydrophan usw., im Pflanzenreich als Tabaschir. Hydrophan und Tabaschir zeigen größte Ähnlichkeit mit dem künstlichen Gel der Kieselsäure, welches hier beschrieben ist. Auch sie nehmen Flüssigkeit unter Entweichen von Luftblasen auf und sind je nach ihrem Wassergehalt mehr oder weniger durchsichtig, können auch kreideweiß werden. Aus dem Werke von *H. G. Söderbaum*: „*Jac. Berzelius* Bref“, lettres détachées der Kgl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften, entnehme ich folgende interessante Korrespondenz:

Im April 1819 sandte *Brewster* an *Berzelius* Proben von Tabaschir mit der Bitte um deren Untersuchung und der Mitteilung, daß derselbe optisch sehr interessant ist wegen des Brechungsexponenten der zwischen dem von Wasser und Luft liegt. Im September 1820 beantwortete *Berzelius* den Brief dahingehend, daß der Tabaschir bei hoher Temperatur schmelzbar ist und keineswegs aus reiner Kieselsäure besteht. Bei Opal deutet das leichte Springen auf Spannungen hin, die durch Änderung des Wassergehaltes hervorgerufen werden, geradeso wie bei dem künstlichen Gel der Kieselsäure.

Bezüglich des Achats hat *Liesegang*¹ gezeigt, daß derselbe höchstwahrscheinlich aus dem Gel der Kieselsäure entstanden ist, in welchem durch Diffusion von Eisen- und anderen Salzen Schichtungen entstanden sind derselben Art, wie er sie bei der Diffusion von Silbernitrat in chromathaltiger Gelatine beobachtete (siehe Kap. 129).

Gel der Kieselsäure aus Mineralien. Viele silikatische Mineralien, namentlich Zeolithe, hinterlassen nach Behandlung mit Salzsäure ein Gel der Kieselsäure, das merkwürdigerweise die kristallographischen Eigenschaften des ursprünglichen Minerals bis zu einem gewissen Grade bewahrt. Daß es sich auch hier um ein Hohlraumssystem sehr feiner Art handelt, geht u. a. aus den Untersuchungen von *Rinne* und seinen Schülern hervor. So fand *Theile*², daß sich das Wasser in diesen Gelen durch Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff ersetzen läßt.

119 a. Feinste Hohlräume in Zeolithen usw.

Höchst bemerkenswerte Hohlraumssysteme erhält man zuweilen durch Erwärmen gewisser wasserhaltiger Mineralien wie Brucit, ferner von Zeolithen wie Chabasit, Heulandit, Desmin, Natrolith usw. Die optischen Achsen dieser Mineralien ändern bei der Entwässerung ihre Lage. Weitgehende Wasserentziehung bewirkt Übergang in höher symmetrische Zustände, und in diesen ist noch ein weiterer optischer Wechsel durch Veränderung des Winkels der optischen Achsen, also der Doppelbrechung, möglich; die Doppelbrechung verringert sich schließlich (*Rinne*³).

Besonders interessant sind die Verhältnisse beim Chabasit. Nach *Friedel*⁴ läßt sich Wasser im entwässerten Mineral durch trockene Luft, Ammoniak,

¹ *R. E. Liesegang*: Zentralbl. f. Min.Geol. usw. 1910, 593 bis 597; 1911, 497 bis 507.

² *H. Theile*: Inaug.-Diss. Leipzig 1913.

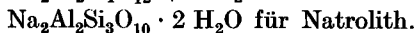
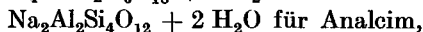
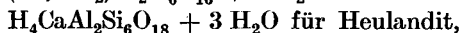
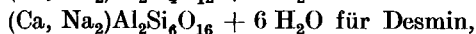
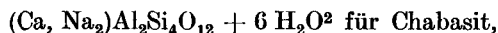
³ *F. Rinne*: Fortschritte der Mineral., Kryst. u. Petrogr. 3, 159 bis 183 (1913).

⁴ *G. Friedel*: Bull. de la soc. franc. de Minéral. 19, 94 (1896).

Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol usw. ersetzen; wasserarmer Chabasit vermag das 50fache seines Volumens an Luft aufzunehmen. Nach Rinne¹ besteht ein Zusammenhang zwischen der Raumerfüllung der Zeolithe durch Fremdkörper und ihrem optischen Verhalten.

Wasserentziehung führt zu einem Stadium lebhafter Doppelbrechung und veränderter Lage der Auslöschungsrichtungen. Schwefelkohlenstoff steigert außerordentlich die Doppelbrechung. Füllung der Hohlräume mit Quecksilber (bis zu 35 Proz. wird aufgenommen, dazu 25 Proz. Wasser) oder Jod führt zu Pleochroismus der Krystalle (krystallographisch-chemischer Abbau und Umbau nach Rinne).

Früher hielt man das Wasser in den Zeolithen für chemisch gebunden, für echtes Hydratwasser und erteilte ihnen chemische Formeln, z. B.²:



Neuere Untersuchungen haben aber immer mehr und mehr zur Überzeugung geführt, daß es viel zutreffender ist, dieses Wasser als in dem mit feinsten Hohlräumen durchsetzten Silicatgitter, zwar durch Anziehungskräfte gebunden, aber immerhin (ohne Zerstörung des Gitters) frei beweglich anzusehen, derart, daß bei höherer Temperatur der Dampfdruck des Wassers groß genug wird, es entweichen zu lassen. Daß das Gitter dabei nicht ganz unverändert bleibt, geht aus obigen optischen Beobachtungen und aus anderen hervor. Immerhin scheint die Veränderung in gewissen Temperaturintervallen keine große zu sein, da das Wasser in den erwähnten Intervallen reversibel wieder aufgenommen wird. Wo die reversible Abgabe liegt, kann man aus nebenstehender Figur entnehmen³:

Rothmund schreibt darüber u. a.:

„Der Zeolith wurde zunächst über normaler Schwefelsäure bei 25° stehen gelassen, so daß er einen bestimmten Wassergehalt annahm, dann 30 Minuten auf eine höhere Temperatur erhitzt, hierauf wieder unter den gleichen Bedingungen wie früher gewässert usf. Aus den Gewichtsänderungen konnte ersehen werden, ob der frühere Zustand wieder erreicht wird. Natürlich sind die Versuche nicht vollständig, weil die Versuchszeiten in der Regel zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes nicht ausreichend sind. Aber sie geben ein Bild von der Beweglichkeit des Wassers in den verschiedenen Zeolithen und zeigen, unter welchen Umständen der Vorgang sicher umkehrbar ist. Das beistehende Diagramm (Fig. 47) läßt die Verhältnisse überblicken. Als Ordinaten sind die Temperaturen, bis zu denen erhitzt wurde, als Abszissen die Menge des anwesenden Wassers, ausgedrückt in Mol, aufgetragen. In dem

¹ F. Rinne: N. Jahrbuch f. Mineral. 1897, II, 28.

² Vgl. Hintze: Handb. d. Mineralogie II, 1653 (1897).

³ Dieselbe ist nach Versuchen von J. Böhm von V. Rothmund in den Travaux Chimiques des Pays-Bas Haarlem 46, 329 bis 339 (Mai 1925) mitgeteilt.

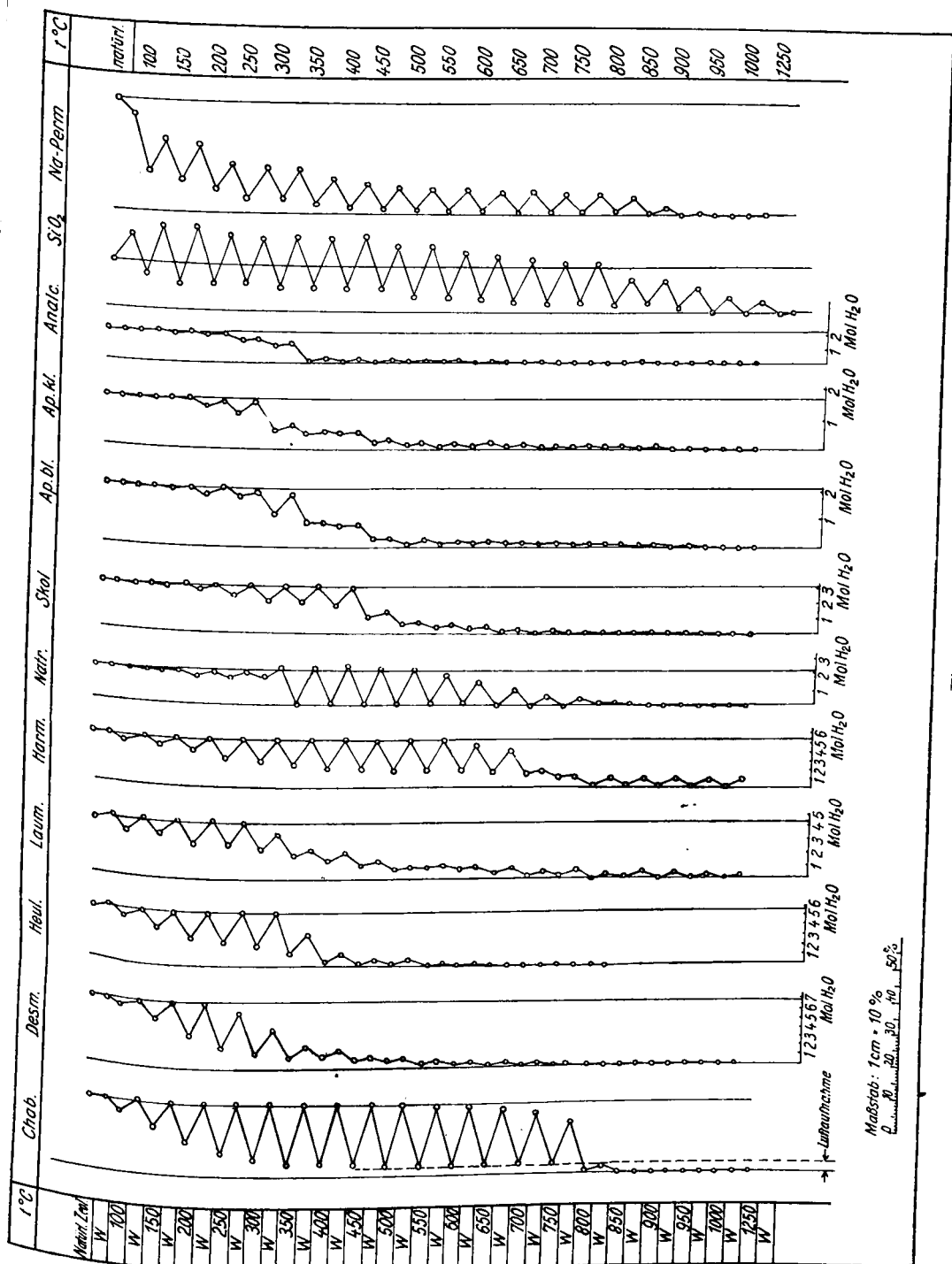


Fig. 47.

Intervall, in dem das Gewicht bei der Wässerung auf den ursprünglichen Wert zurückkehrt, ist der Vorgang unter den Versuchsbedingungen umkehrbar.“

Wie man sieht, liegen die Temperaturen, bei welchen reversible Wasserabgabe erfolgt, in verschiedenen Intervallen, ebenso die Temperaturen, bei welchen sich die Hohlräume verschließen. Man erkennt auch, daß das Gel der Kieselsäure und der Permutit viel leichter Wasser abgeben (schon bei 100° C beträchtliche Mengen) als die Zeolithe, was mit der Verschiedenheit der Porengrößen im Zusammenhang steht. Beim Gel der Kieselsäure usw. sind die Poren groß genug, um auf Grund der Entwässerungsisotherme bei 15° C die Hohlraumdurchmesser annähernd bestimmen zu können. Sie ergeben sich, wie wir gesehen haben (Kap. 110), zu etwa 5 bis 10 μ , auch größer und kleiner. Bei den Zeolithen dagegen sind sie von molekularen Dimensionen. Damit im Zusammenhang steht nicht nur die höhere Temperatur der Wasserabgabe, sondern auch die Unfähigkeit größerer Moleküle in das Gitter derart einzudringen, daß sie die Gesamtheit der Hohlräume erfüllen.

Wohl aber vermag man das Wasser durch ein annähernd gleiches Volumen von Methylalkohol und Äthylalkohol zu ersetzen¹, ferner, wie oben mitgeteilt wurde, durch verschiedene Stoffe von nicht zu großem Molekularvolumen¹.

Dagegen wird Äthyläther und Benzol fast gar nicht und Aceton nur in geringer Menge von Chabasit aufgenommen. Hier zeigt sich wieder das spezifische Verhalten sehr enger Hohlräume gegen Moleküle verschiedener Art, die auch schon in Kap. 25 des allgemeinen Teils besprochen wurde. Es scheint, daß neben anderen Einflüssen in erster Linie das Molekularvolumen der betreffenden Substanzen eine große Rolle spielt. Eine beachtenswerte Theorie der Eigenschaften und Entstehung der Zeolithe ist von O. Weigel² gegeben worden.

b) Kolloide Zinnsäure.

120. Das Hydrosol der Zinnsäure. (III. Aufl. Kap. 69.)

Darstellung. Nach Graham³ erhält man das Hydrosol der Zinnsäure durch Dialysieren alkalischer Zinnchloridlösungen oder durch Dialyse von Natriumstannat unter Hinzufügen von Salzsäure. Die bei Alkaliüberschuß entstehende Gallerte wird bei fortschreitender Dialyse wieder peptisiert. Die letzten Spuren von Alkali lassen sich durch Zusatz von Jod entfernen.

E. A. Schneider⁴ erhielt kolloide Zinnsäure durch Eingießen einer verdünnten Lösung von Zinnchlorid in verdünntes Ammoniak mit darauffolgender Dialyse.

¹ Vgl. O. Weigel und E. Steinhoff: Zeitschr. f. Krystallographie **61**, 125 (1925); ferner O. Weigel, Anm. 2.

² O. Weigel: Sitzungsber. d. Ges. z. Förderung d. ges. Naturwiss. Marburg 1924, S. 73 bis 101. In der zitierten Abhandlung findet man auch die Literaturhinweise.

³ Th. Graham: Poggendorffs Annalen **123**, 538 (1864).

⁴ E. A. Schneider: Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 82 (1894).

Ein von Elektrolyten weitgehend freies Hydrosol der Zinnsäure kann man nach dem Verfahren des Verfassers¹ ohne Dialyse herstellen.

Man geht z. B. von einer wässrigen Lösung von Zinnchlorür aus, die sehr stark verdünnt und mittels Durchleitens von Luft oxydiert wird. Dabei scheidet sich allmählich ein gallertartiger Niederschlag aus, der bis zum Verschwinden der Chlorreaktion durch Dekantieren gewaschen wird. Der Niederschlag wird mit wenig Ammoniak versetzt. Nach kurzer Einwirkung wird mit Wasser verdünnt, wobei die Auflösung erfolgt, die man durch Erwärmen unterstützen kann. Das überschüssige flüchtige Alkali kann durch Kochen vertrieben werden.

Noch einfacher erhält man kolloide Zinnsäure durch Verdünnen von Zinnchloridlösungen mit sehr viel Wasser; durch Hydrolyse entsteht das Gel der Zinnsäure, das ebenso wie im vorhergehenden Verfahren gewaschen und peptisiert wird². Die Zinnsäure hält nach dem Kochen 1 Mol NH_3 auf 20 bis 30 Mol SnO_2 zurück.

Diese Hydrosole sind sehr beständig, optisch nahezu homogen und lassen sich jahrelang aufheben, ohne ihr Aussehen zu ändern. Im Verhalten gegen kolloides Gold zeigt sich eine Veränderung, indem die Schutzwirkung allmählich zurückgeht. Durch Ausfrieren werden krystallähnliche Blättchen erhalten, die in Wasser nicht mehr löslich sind.

Wie jedes Hydrosol zeigt auch das so hergestellte Sol der Zinnsäure seine besonderen Reaktionen. Die meisten Elektrolyte, wie Kochsalz, Salzsäure, Ätzkali usw., bewirken selbst in kleinen Mengen zugesetzt Fällung. Im Verhalten gegen Kochsalz und viele andere Alkalisalze zeigt sich also ein Unterschied gegenüber der Kieselsäure, die durch diese nicht gefällt, sondern erst nach längerem Stehen koaguliert wird. Die Fällung mit Ätzkali, Kochsalz und anderen Alkalisalzen ist reversibel, d. h. die gefällte Zinnsäure löst sich nach dem Wegwaschen des Fällungsmittels wieder in Wasser. Die Fällungen mit Säuren hingegen sind irreversibel. Man kann das gefällte Hydrogel vollständig auswaschen, ohne daß etwas davon in Lösung geht (vgl. Theorie der Peptisation, Kap. 61a u. b).

Bei weitgehendem Einkochen verwandelt sich die kolloide Zinnsäure meist in eine Gallerte, die zu einer glasartigen, praktisch unlöslichen, mit Ammoniak nicht mehr peptisierbaren Masse eintrocknet, ähnlich dem Gel der Kieselsäure. Bei einem alten Hydrosol der Zinnsäure hat Verfasser die Beobachtung gemacht, daß es sich sehr weitgehend zu einer gummiartigen, zähflüssigen und fadenziehenden Masse einkochen ließ, die in Wasser wieder auflösbar war. Das vollständig eingetrocknete Gel der Zinnsäure läßt sich hingegen, wie erwähnt, nicht in Wasser auflösen und auch nicht mehr peptisieren.

Beim Stromdurchgang scheidet sich die Zinnsäure an der Anode als durchsichtige Gallerte ab. Der Vorgang gleicht durchaus der Elektrolyse von Salzen hochmolekularer Säuren, von Farbstoffen u. dgl. Elektrolyse.

Schutzwirkung der Zinnsäure. Im Gegensatz zur Kieselsäure zeigt frisch bereitete Zinnsäure Schutzwirkung gegenüber dem kolloiden Golde, auch wenn Kochsalz als Fällungsmittel verwendet wird. Gebraucht man anstatt Kochsalz verdünnte Salzsäure, so ist die Schutzwirkung außerordentlich viel größer, und man erhält beim Kochen der sehr wenig Salzsäure enthaltenden Lösung einen hochroten oder purpurroten Niederschlag: synthetischen Cassius'schen Goldpurpur³. Bei Überschuß von Salzsäure bleibt der Purpur in kolloider Lösung.

¹ R. Zsigmondy: Liebigs Annalen 301, 369 (1898).

² R. Zsigmondy: Liebigs Annalen 301, 370 (1898). Die allmählich erfolgende Hydrolyse der Zinnchloridlösungen hat schon R. Lorenz 1895 näher untersucht.

³ Die Goldteilchen darin sind chemisch unverändert.

121. a- und b-Zinnsäure. (III. Aufl. Kap. 70.)

Aus der Experimentalchemie sind zwei Modifikationen der Zinnsäure, die auch in der analytischen Chemie eine Rolle spielen, wohl bekannt, die a- und die b-, oder die gewöhnliche und die Metazinnsäure; erstere entsteht bekanntlich aus Lösungen von Zinnchlorid durch Fällen mit Alkalien, letztere aus der ersteren unter verschiedenen Einflüssen; sie ist die stabilere Modifikation, denn beim Stehen der verdünnten sauren Lösungen oder der reinen a-Modifikationen unter Wasser bildet sich immer nach längerer Zeit die b-Zinnsäure, oder es bilden sich Zwischenstufen zwischen a- und b-Zinnsäure. — Aus Zinn kann sie durch Auflösen in Salpetersäure direkt erhalten werden.

Wassergehalt. Der Wassergehalt beider Modifikationen ist nach *van Bemmelen*¹ von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit abhängig. Das geht aus folgender Tabelle 27 hervor:

Tabelle 27.

	Moleküle H ₂ O auf ein Molekül Metazinnsäure				Moleküle H ₂ O auf 1 Mol. Zinnsäure			
	im feuchten Raum	im trocknen Raum	bei 100°	bei Zimmerfeuchtigkeit und -temperatur	im feuchten Raum	im trocknen Raum	bei 100°	bei Zimmerfeuchtigkeit und -temperatur
1. frisch bereitet . . .	2,3	0,8	0,06	2,0—2,2	3,0—2,7	1,0	0,8	2,6
2. nach Aufstellung im trocknen Raum . .	1,07	—	—	1,5—1,6	2,3—2,0	—	—	2,0—1,8
3. nach Behandlung bei 100° C	1,5	—	—	1,4—1,3	1,8—1,7	—	—	1,64—1,57
4. nach dem Glühen . .	0,65	0	0	Spur	0,8	Spur	0	0,24

Das gleiche hat auch *Richard Lorenz*² gefunden, der die Ergebnisse seiner Untersuchungen in den Satz zusammenfaßt: „Man hat zwei Modifikationen der Zinnsäure zu unterscheiden, die sich chemisch verschieden verhalten, aber beide in jedem Hydratationsgrade (also auch in dem den Formeln SnO₄H₄ und SnO₃H₂ entsprechenden) existieren“ (S. 373).

Reaktionen. Die Unterschiede in den Reaktionen der beiden Zinnsäuren erkennt man aus folgender Zusammenstellung (nach Lehrbüchern der analyt. Chemie):

a-Zinnsäure

- I. In HCl, HNO₃, H₂SO₄ leicht löslich. Beim Kochen der verdünnten sauren Lösungen fällt Zinnsäure aus, die sich in verdünnten Säuren in der Kälte wieder löst.
- II. KOH löst a-Zinnsäure.
- III. K₂CO₃ löst a-Zinnsäure vollständig.

b-Zinnsäure

- I. In Mineralsäuren unlöslich. In konzentrierter HCl nicht löslich, der Niederschlag löst sich beim Verdünnen mit Wasser³.
- II. Konzentrierte KOH löst b-Zinnsäure nicht. Bei Verdünnung wird alles gelöst.

¹ *van Bemmelen*: Ber. 13, 1466 bis 1469 (1880).

² *R. Lorenz*: Zeitschr. f. anorg. Chemie 8, 369 bis 381 (1895).

³ Es handelt sich hier nicht um wohldefinierte Verbindungen, sondern um Kolloide; die Auflösung beruht größtenteils auf Peptisation.

- IV. K_2SO_4 und Na_2SO_4 erzeugen in a-Stannisalzlösungen in der Kälte keine Fällung, in der Hitze aber fällt alle Zinnsäure aus.
- V. NH_3 fällt aus a-Stannisalzlösungen Zinnsäure aus, Weinsäure verhindert jedoch diese Fällung.
- III. K_2CO_3 löst b-Zinnsäure nicht.
- IV. K_2SO_4 und Na_2SO_4 fallen in der Kälte aus b-Stannichloridlösungen einen weißen Niederschlag, der beim Waschen mit Wasser b-Zinnsäure gibt.
- V. NH_3 fällt b-Zinnsäure auch bei Gegenwart von Weinsäure.

Bezeichnen wir mit a die Reaktionen der a-Zinnsäure, mit b die der b- a-b-Zinnsäure Zinnsäure, so hatte das durch Hydrolyse aus Zinnchlorid erhaltene Gel die folgenden Reaktionen (Tabelle 28):

Tabelle 28.

Verhalten gegen	Frisch bereitete Zinnsäure ¹	Frisch bereitete Zinnsäure ²	4 Monate alte Zinnsäure ¹	6 Monate alte Zinnsäure ¹
I. HCl	a	a	a	b
II. HNO_3	a—b	b	b	b
III. KOH	a	a	a	a
IV. K_2CO_3	b	a	a	b

Man sieht, daß diese Gele der Zinnsäure einige Reaktionen der a-, andere der b-Zinnsäure zeigen und sich mit zunehmendem Alter der b-Säure nähern.

Man muß sich bewußt bleiben, daß diese Reaktionen mit kolloiden Lösungen der beiden Modifikationen ausgeführt werden. Versucht man sie in krystalloide Lösung überzuführen, was durch Behandlung mit konzentrierten Laugen oder konzentrierten Säuren geschehen kann, so werden sie in identische Verbindungen übergeführt (Stannate, $SnCl_4$ usw.).

Die salzsaure Lösung der a-Zinnsäure enthält, wenn man nicht konzentrierte Salzsäure anwendet, neben Zinnchlorid stets beträchtliche Mengen von kolloider Zinnsäure (oder kolloider Oxychloride), von deren Anwesenheit man sich sofort durch Hinzufügen von rotem Goldhydrosol überzeugen kann. Ihre Schutzwirkung ist so groß, daß sie die fällende Wirkung der Säure vollständig verdeckt.

Auch Zinnchloridlösungen enthalten unmittelbar nach dem Verdünnen mit Wasser genügende Mengen durch Hydrolyse gebildeter Kolloide, um sofort Schutzwirkung auszuüben³. Nur konzentrierte Lösungen dieses Salzes bewirken Farbumschlag und Fällung des kolloiden Goldes.

Wir haben also in der mit Wasser verdünnten, salzsauren Lösung der a-Zinnsäure stets die Lösung eines Kolloids vor uns. Das gleiche gilt von der Lösung der Metazinnsäure, mag sie aus der a-Zinnsäure durch allmähliche Umwandlung entstanden sein oder durch Peptisation des weißen Pulvers, welches man aus Zinn und Salpetersäure erhält.

¹ R. Zsigmondy: Liebigs Annalen 301, 371 (1898).

² E. Heinz: Inaug.-Diss. Göttingen 1914.

³ Nach neueren Untersuchungen scheint in diesen Lösungen auch ein ätherlösliches kolloides Oxychlorid $SnCl_2OH$ vorhanden zu sein [P. Pfeiffer: Ber. 38, 2466 bis 2470 (1905); L. Wöhler: Koll.-Zeitschr. 7, 243 bis 249 (1910)].

Kolloid-
chemische Auf-
fassung.

Die Reaktionen, welche zur Charakterisierung der beiden Zinnsäuremodifikationen dienen, sind also vorwiegend Kolloidreaktionen; der Unterschied zwischen den beiden Arten von Zinnsäure ist in erster Linie an den kolloiden Zustand gebunden, und man hat ihn bei Betrachtung dieser Probleme wohl zu beachten.

Es scheint daher wahrscheinlich, daß die zahlreichen anderen Modifikationen, welche von *Fremy*, *Musculus* u. a. beschrieben worden sind, ebenfalls nur kolloide Formen oder Gemenge der beiden äußeren Glieder der Reihe sind, nämlich der a- und b-Zinnsäure, ebenso wie die vom Verfasser erhaltenen Zinnsäuren, deren Reaktionen zwischen denjenigen der a- und b-Zinnsäure liegen, und deren Verhalten von ihm eben in angegebenen Sinne gedeutet wurde¹.

(Vgl. aber auch Kap. 124, worin die Möglichkeit mehrerer chemisch verschiedener Modifikationen der Zinnsäure behandelt wird.)

Mecklenburgs
Erklärung.

Die Auffassung der b-Zinnsäure als kolloide Modifikation (*van Bemmelen*) mit größeren Teilchen ist besonders von *Mecklenburg*² eingehend begründet worden. *Mecklenburg* bemerkt, daß die Erklärung der wichtigen Tatsache, daß die a- und b-Zinnsäure bei der Koagulation unter geeigneten Bedingungen ihre spezifischen Eigenschaften beibehalten, indem sie sich wieder zu a- und b-Zinnsäure auflösen lassen, keine großen Schwierigkeiten bereitet. „Die Fällung der Kolloidlösung erfolgt allerdings immer unter Zusammentritt zu größeren Komplexen³, aber diese größeren Komplexe bilden nicht einheitliche, homogene Massen, sondern die eigentlichen Kolloidteilchen⁴, aus denen sie bestehen, können in ihnen ihre Individualität bewahren.“

Daß die b-Zinnsäure die größeren Teilchen enthalte, folgert *Mecklenburg* aus ihrer geringeren Adsorptionsfähigkeit für Wasser (vgl. Tab. 27) und andere Stoffe, ferner auch aus der Darstellung der a-Zinnsäure, welche stets aus kristalloiden Lösungen unmittelbar gewonnen wird, so daß sie die kleineren Teilchen enthalten muß.

Eine Reihe von anderen Reaktionen, insbesondere die gegen Ferri-cyankalium, führt *Mecklenburg* gleichfalls darauf zurück, daß die Teilchengröße der b-Zinnsäure diejenige der a-Zinnsäure übertrifft.

122. *Mecklenburgs* Theorie der Zinnsäuremodifikationen.

(III. Aufl. Kap. 71.)

*Mecklenburg*⁵ hat seine Hypothese über die Natur der a- und b-Säuren durch eine wertvolle Untersuchung zu einer Theorie der Zinnsäuremodifikationen erweitert.

Darstellung aus
Sulfat.

Es gelang ihm, durch Eingießen einer Lösung von Stannisulfat $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ in konz. Schwefelsäure in größere Mengen Wasser verschiedener

¹ *R. Zsigmondy*: Liebigs Annalen **301**, 361 bis 387 (1898).

² *W. Mecklenburg*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 368 bis 374 (1909). Eine ähnliche Auffassung hat schon *van Bemmelen* [Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **7**, 98 (1888)] ausgesprochen.

³ Sekundärteilchen.

⁴ Primärteilchen.

⁵ *W. Mecklenburg*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 207 bis 280 (1912).

Temperatur (0°, 25°, 50°, 75°, 100° C) 5 verschiedene Zinnsäuren zu gewinnen, die sich durch die Größe ihrer Primärteilchen voneinander unterscheiden. Es ist von vornherein zu erwarten, daß in heißem Wasser gröbere Teilchen entstehen als in kaltem Wasser¹, da die Krystallisationsgeschwindigkeit bei Siedehitze in der Regel viel größer ist als bei tieferen Temperaturen.

Wenn die 100°-Säure die größten Teilchen enthielt, so mußte sie auch wegen der kleineren Gesamtoberfläche ein geringeres Adsorptionsvermögen besitzen als die übrigen; der Versuch mit Phosphorsäure bestätigte diese Voraussetzung, was aus Fig. 48 zu ersehen ist, in welcher die oberste Kurve sich auf die 0°-Säure, die unterste auf die 100°-Säure bezieht, während die übrigen in der Reihenfolge 25°, 50°, 75°-Säure auf die 0°-Säure folgen. Mecklenburg hat weiter gezeigt, daß diese Adsorptionsisothermen „affine Kurven“ sind, woraus auf Wesensgleichheit der Zinnsäuren in allen fünf Präparaten geschlossen werden kann, die sich hauptsächlich in ihrer Teilchengröße und damit in der Gesamtoberfläche voneinander unterscheiden. Dementsprechend mußte auch ihr Verhalten gegen Salzsäure verschieden sein. Es

Gele
verschiedener
Teilchengröße.

100°-Säure usw.

Adsorption der
Phosphorsäure.

Verhalten gegen
HCl.

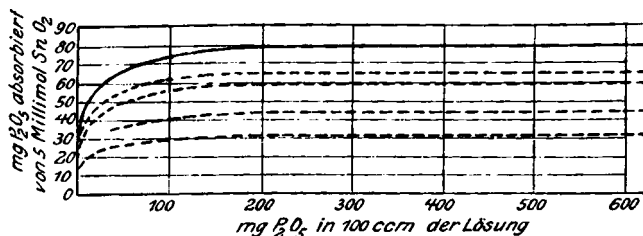


Fig. 48. Adsorption der Phosphorsäure durch Zindioxyhydrat.

zeigte sich, daß die Zinnsäure mit den kleinsten Primärteilchen von Salzsäure viel schneller angegriffen wurde als die mit größeren Teilchen; die 0°-Säure erwärmte sich mit konz. Salzsäure und quoll darin auf, näherte sich hierin also der a-Zinnsäure, während die 100°-Säure sich wie eine typische Metazinnsäure verhielt. Dieses und das Verhalten der übrigen Präparate berechtigt zu dem Satze, daß eine Zinnsäure um so mehr die Eigenschaften einer b-Säure hat, je größer ihre Primärteilchen sind, und um so mehr die der a-Säure hat, je kleiner die Primärteilchen ausfallen. Auch das Verhalten der mit Chlorwasserstoff unter Wasserzusatz peptisierten Zinnsäuren gegen Natriumsulfat und konz. Salzsäure stand im Einklang mit obigem Satze².

Über diese einfachen Beziehungen lagern sich Komplikationen, die ihre Ursache im Zusammentritt der Primärteilchen zu Sekundärteilchen haben und zu Trübungserscheinungen, zeitlichen Veränderungen der Reaktionen u. dgl. Veranlassung geben. Daneben müssen auch chemische Verschiedenheiten in Betracht gezogen werden (Kap. 124).

¹ Es steht dies auch mit vielen anderen Erscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen im Einklang; bekanntlich wird in der analytischen Chemie Bariumsulfat, Calciumoxalat usw. aus heißer Lösung gefällt, um die Niederschläge besser filtrierbar zu machen.

² Vgl. damit die Ergebnisse einer Röntgen-Untersuchung von E. Posnjak: Journ. Phys. Chem. 30, 1073—1077 (1926).

Es muß bemerkt werden, daß die Primärteilchen auch der 100°-Säure recht klein sind (Amikronen). Denn die durch Salzsäurepeptisation erhaltenen Hydrossole sind im Moment der Entstehung ziemlich klar; erst die Aggregation der Teilchen erzeugt eine erhebliche Trübung, die sich bis zur Undurchsichtigkeit steigern kann. Die Primärteilchen aller Zinnsäuren stehen den molekularen Dimensionen schon recht nahe und vermögen Kollodiummembranen restlos zu durchdringen.

Stellung
der typischen
b-Zinnsäure.

Um die Stellung der typischen Metazinnsäure, welche man durch Behandeln von Zinn mit Salpetersäure erhält, gegenüber den *Mecklenburgschen* kennenzulernen, hat *Franz*¹ im Institut des Verfassers eine Untersuchung angestellt, die zu einigen nicht uninteressanten Resultaten führte. *Franz* zeigte, daß die pulvrige, aus Zinn und Salpetersäure gewonnene Zinnsäure in ihrem ganzen Verhalten zwischen der 50°- und 75°-Säure steht, z. B. nach dem Wassergehalt beim Trocknen, dem Adsorptionsvermögen gegenüber Phosphorsäure und der Peptisierbarkeit.

Mecklenburg hat demnach in der 100°- und der 75°-Säure zwei Zinnsäuren hergestellt, die von der a-Zinnsäure noch weiter entfernt sind als die typische b-Zinnsäure der analytischen Chemie.

Gel I und II.

Des weiteren zeigte *Franz*, daß Auflösung der b-Zinnsäure in Kalilauge (Molarverhältnis 2 : 1) und Fällung derselben mit Salzsäure zwar zu einem gallertigen, durchscheinenden Gel führen, welches dem der a-Säure im Aussehen gleicht, daß es aber trotzdem noch alle charakteristischen qualitativen Reaktionen der b-Säure gegen Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure, konz. Kalilauge usw. aufweist, also im Sinne der analytischen Chemie als b-Säure anzusehen ist, ein Beweis, daß die Primärteilchen sich bei der Peptisation und darauffolgender Koagulation nicht wesentlich verändert haben. Weitere Folgerungen s. Kap. 71 der III. Aufl.

123. Einfluß der Teilchenabstände auf die Peptisierbarkeit der Gele. (III. Aufl. Kap. 72.)

Die irreversiblen Zustandsänderungen vieler Hydrogele, die beim Eintrocknen eintreten und ein Quellen derselben in reinem Wasser unmöglich machen, können auf Verringerung der Abstände der Ultramikronen, mit welcher eine Erhöhung der Kohäsion des Gels einhergeht, zurückgeführt werden, die einer Trennung der Teilchen einen größeren Widerstand entgegengesetzt als bei Gelen mit weiteren Abständen.

Zahlreiche, auch für die Chemie wichtige Erscheinungen scheinen damit in Zusammenhang zu stehen, so das „Unlöslichwerden“ der Kieselsäure beim Abdampfen des Wassers auf dem Wasserbade, das der Zinnsäure in Ammoniak beim einfachen Eintrocknen² u. dgl. Diese Erklärung erscheint mir ungezwungener und einfacher³ als die Annahme einer Veränderung durch chemische

¹ *R. Franz*: Inaug.-Diss. Göttingen 1913.

² *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905.

³ Vgl. Kap. 54 der V. Auflage.

Umwandlung oder durch Krystallisation während des Filtrierens; solche Vorgänge könnten natürlich auch eintreten.

Stellt man quantitative Versuche über Peptisierbarkeit an, so läßt sich der Einfluß der Teilchenabstände in überraschender Weise dartun. Es genügt nämlich ein einfaches Abfiltrieren oder Absaugen eines leicht peptisierbaren Gels der Zinnsäure ohne Eintrocknen, um die Peptisierbarkeit mit verdünnten Alkalien ganz oder teilweise aufzuheben. Diese Beobachtung ist u. a. von *Heinz* gemacht und im Institut des Verfassers näher untersucht worden¹. Das untersuchte Gel war durch Hydrolyse von Zinnchlorid gewonnen (S. 99) und war besonders leicht peptisierbar, in Kalilauge schon bei einem Molarverhältnis $500 \text{ SnO}_2 : 1 \text{ KOH}$; es sei hier als Gel A bezeichnet².

Gel A.

Ein einfaches Ansammeln auf einem Papierfilter reichte aus, um die Peptisierbarkeit bedeutend herabzusetzen. Viel stärker wirkte ein Absaugen des Wassers über Kollodiumhäutchen³.

Verringert man also das Volumen eines Gels durch Absaugen von überschüssigem Wasser, so vermindert sich die Peptisierbarkeit in ganz überraschender Weise, so daß man bei starkem Absaugen des Gelwassers die 50- bis 100fache Menge Kalilauge wie beim frischen Gel benötigt, um Peptisation herbeizuführen. Daß beim Absaugen eine chemische Änderung des Gels, etwa Zersetzung eines Hydrates, stattfindet, ist hier unwahrscheinlich, da in dem abgesaugten Gel der Zinnsäure noch viel mehr Wasser zurückbleibt, als zur Hydratbildung erforderlich ist. Auch der Saugdruck der weniger als 1 Atm. betrug, kann eine chemische Änderung kaum verursacht haben. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die Verminderung der Teilchenabstände und die damit verbundene Vergrößerung der Kohäsion diese Änderung im kolloid-chemischen Verhalten der kolloiden Zinnsäure bewirkt.

Es sind demnach neben eventuellen chemischen Änderungen (s. Kap. 124) zwei Momente, welche die Reaktionen der Zinnsäure beeinflussen:

1. die Größe der Primärteilchen (*Mecklenburgs* Theorie),
2. die Abstände der Primärteilchen innerhalb eines Gels (aus obigen Reaktionen gefolgert).

Sowohl Vergrößerung der Primärteilchen wie Verkleinerung ihrer gegenseitigen Abstände vermehren die b-Charaktere eines Gels.

Da Ähnliches auch bei einem Eisenoxydgel beobachtet wurde, so dürfte es sich hier um eine verbreitete Eigenschaft handeln, die den irreversiblen Kolloiden zukommt und die sehr auffälligen Reaktionsänderungen der Gele beim Eintrocknen in erster Linie veranlaßt.

Es mag hier bemerkt werden, daß scharfes Absaugen des reinen kolloiden Goldes, wo chemische Reaktionen ausgeschlossen sind, gleichfalls zur irre-

¹ Nicht publizierte Versuche von *St. Glizelli*.

² Schon das Alkali des Glasgefäßes genügte bei längerem Kochen, um Peptisation herbeizuführen.

³ Es wurde besonders darauf geachtet, das Gel nirgends eintrocknen zu lassen, um einer etwaigen Zersetzung von Hydraten vorzubeugen.

versiblen Zustandsänderung führt, so daß man durch Variation der äußeren Bedingungen oder Zusatz von Reagenzien nicht mehr das ursprüngliche Hydrosol erhalten kann.

124. Chemische Theorien der Zinnsäuremodifikationen.

Wie schon erwähnt, existieren außer den in Kap. 121 beschriebenen a- und b-Zinnsäuren noch zahlreiche andere Modifikationen der Zinnsäure, die sowohl einige Reaktionen der a- wie andere der b-Säure aufweisen. Neuerdings haben *Willstätter*, *Kraut* und *Fremery* durch Variation der Versuchsbedingungen bei der Herstellung¹ noch zahlreiche andere Zinnsäuren erhalten, die sich auf Grund ihrer Reaktionen als verschieden voneinander zu erkennen geben.

Angesichts dieser Mannigfaltigkeit unterscheiden die Verfasser nach rein chemischen Gesichtspunkten zwischen folgenden Hauptgruppen²:

„I. Mono-Zinnsäuren, und zwar von den Formeln $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{H}_2$ und $\text{Sn}(\text{OH})_4$ und $\text{SnO}(\text{OH})_2$, die in freiem Zustand wegen ihrer Leichtveränderlichkeit noch wenig untersucht sind.

II. a-Zinnsäuren, die durch intermolekulare Anhydrierung, also durch Wasser- austritt aus mehreren und vielen Molekülen $\text{Sn}(\text{OH})_4$ entstehen: Oligo- und Polyortho- zinnsäuren. In diese Gruppe reihen wir die in Salzsäure löslichen Zinnsäuren ein, also die- jenigen, die durch Salzsäure nicht gefällt werden. Denn es ist wahrscheinlich, daß diese verschiedenen Zinnsäuren hierher zählen, wenn es sich auch noch nicht entscheiden läßt, ob eine Zinnsäure nach ihrer Konstitution ein höheres Glied der zweiten oder ein niederes Glied der dritten Gruppe ist.

III. b-Zinnsäuren, die aus den Verbindungen der zweiten Gruppe durch mehr oder weniger weitgehende innermolekulare Anhydrierung hervorgehen. Hier sollen diejenigen Zinnsäuren zusammengefaßt werden, die sich in Salzsäure nicht lösen, die aber durch Ein- wirkung von Salzsäure in wasserlösliche Chloride übergehen, in die von *R. Engel* analy- sierten Polystannylchloride.“

Zu den bekannten Reaktionen der analytischen Chemie fügen die Autoren noch andere, z. B. das Verhalten gegen Farbstoffe oder die Löslichkeit in Säuren oder Alkalien abgestufter Konzentration; diese werden stets im Über- schuß angewandt, so daß sie durch die Reaktionen mit den Zinnsäuren in ihrer Konzentration nicht stark geändert werden.

So wird eine weitere Charakterisierung der Zinnsäuren ermöglicht und die Einteilung erweitert.

Während der Verfasser dieses Buches geneigt war, die Reaktionen der Übergänge zwischen den beiden meist beachteten Endgliedern der Zinnsäure (S. 102) auf das Vorhandensein kolloider Gemenge und auf Teilchenabstände zurückzuführen, nehmen *Willstätter* und Mitarbeiter an, daß jede der Zinn- säuren mit besonderen Reaktionen auch eine besondere Modifikation darstellt und ziehen zur Erklärung der Mannigfaltigkeit Kondensation der sehr reak- tionsfähigen Moleküle heran.

¹ Temperatur, Konzentration der reagierenden Substanzen z. B. aus Sn und HNO_3 verschiedener Konzentration, aus Pinksalz oder Zinnchlorid mit HNO_3 und NH_4Cl oder aus Stannaten mit Säuren.

² *Willstätter*, *Kraut* und *Fremery*: IV. Mitteilung. Ber. 57, 65 (1924) und VI. Mittei- lung 57, 1491 (1924).

Es ist durchaus wahrscheinlich, daß derartige Kondensationen tatsächlich eintreten, und daß ein Teil der Mannigfaltigkeit der Zinnsäurereaktionen so erklärt werden kann. Es darf dabei aber nicht übersehen werden, daß die Wahrscheinlichkeit, daß in den untersuchten Präparaten Mischungen vorliegen, um so größer wird, je mehr chemische Individuen existieren¹, deren Trennung mit den gegenwärtigen Mitteln kaum erreicht werden dürfte.

Da die „Mono-Zinnsäure“ und auch die α -Zinnsäuren recht unbeständig sind und sich leicht in andere Modifikationen umwandeln, suchen Willstätter und Kraut den ursprünglichen Zustand der Zinnsäure durch ein schonendes und möglichst schnell auszuführendes Trocknungsverfahren zu erhalten. Neben Trocknung im Vakuum wird das Acetontrocknungsverfahren eingeführt, das eine besonders schonende Behandlung der Gele ermöglicht.

So werden die einzelnen Gele untersucht und ihr Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Die Fig. 49 (S. 1496 der VI. Mitteilung) ist beistehend wiedergegeben.

Das Gel der Monozinnsäure (Kurve I) enthält zwischen -10° und -35° C acetontrocken etwa 35 Proz. Wasser, woraus geschlossen wird, daß das Stannihydroxyd $\text{Sn}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Hydrat in diesem Temperaturbereich acetonbeständig ist.

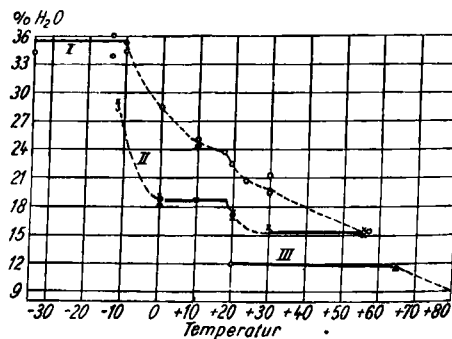


Fig. 49.

Das Verhalten der α' -Zinnsäure ist in den Kurven II und III dargestellt. Aus Kurve II würde sich ergeben, daß eine (nicht ganz reine) Ortho-Dizinnsäure $2 \text{SnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zwischen den Temperaturen 0 bis $+16^\circ$ C acetonbeständig ist, während das zweite Beständigkeitsgebiet zwischen $+30$ und 56° C genau durch die Formel der Ortho-Tetrazinnsäure ausgedrückt wird.

Im Hochvakuum stellt sich die Zusammensetzung derselben Zinnsäure auf $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zwischen 20 bis 65° ($12 \text{ Proz. H}_2\text{O}$).

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, daß in den untersuchten Zinnsäuren Mischungen vorliegen, und daß die Haltestrecken auf Temperaturbeständigkeit der weniger beständigen Zinnsäuren beruhen, falls nicht sehr feine wassererfüllte Hohlräume auch hier noch eine Rolle spielen².

¹ Daß solche Mischungen sich ohne Aufhebung des Kolloidcharakters nicht leicht voneinander trennen lassen, ist genügend bekannt. Soweit aber das Verhalten „kolloider Gemenge“ bekannt ist, darf man annehmen, daß bei den Reaktionen derselben der stärker hydrophile Bestandteil dem Gemenge sein Gepräge aufdrückt, ohne daß der mehr hydrophobe seinen Einfluß ganz aufgibt.

² Das Verhalten der α' -Säure bei der Acetontrocknung ließe sich ebenso darstellen, wenn man annimmt, daß ein kolloides Gemenge von annähernd gleichen Teilen der Zinnsäure von der Formel $(\text{SnO}_3\text{H}_2)_n$ mit der Säure $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (vielleicht in kleinem Überschuß) vorliegt. Nehmen wir an, beide Säuren seien bis $+19^\circ$ acetonbeständig, über 19° zerfallen die Orthozinnsäuren in Ortho-Dizinnsäuren (oder eine andere Verbindung von gleichem

Ich glaube, daß man unter diesen Gesichtspunkten und unter Berücksichtigung der Eigenschaften kolloider Gemenge (Kap. 121) die Mannigfaltigkeit, die bei der Zinnsäure anzutreffen ist, mit einem viel geringeren Aufwand an hypothetischen Verbindungen wird in Ordnung bringen können, als wenn man für jede Modifikation eine besondere Formel aufstellt.

Die hier erörterte rein chemische Auffassung scheint in unüberbrückbarem Gegensatz zu stehen zu der oben besprochenen physikalischen von *W. Mecklenburg*. Vielleicht aber wird die spätere Forschung unter Verzichtleistung auf extreme Forderungen doch eine Annäherung herbeiführen (denn einesteils sind die Primärteilchen *Mecklenburgs* außerordentlich klein, andererseits hat selbst die 0°-Säure *Mecklenburgs* schon stark ausgeprägte b-Charaktere, so daß der Annahme einer von diesen chemisch verschiedenen a-Zinnsäure nichts im Wege stehen dürfte).

Der wesentlichste Gegensatz zwischen der Auffassung *Mecklenburgs* und *Willstätters* dürfte annähernd so zusammengefaßt werden können: *Mecklenburg* sieht die verschiedenen Zinnsäuren als aus derselben Substanz bestehend, aber von verschiedener Primärteilchengröße an; *Willstätter* führt die Verschiedenheiten der Zinnsäuren auf differente chemische Verbindungen (von verschiedenem Molekulargewicht und Wassergehalt) zurück. Nach ihm ist die Hydratation von größerem Einfluß auf das chemische Verhalten als die Teilchengröße (deren Bedeutung für den Dampfdruck der Verbindungen übrigens anerkannt wird)¹.

Dem Kern der *Mecklenburgs*chen Ausführungen wird es aber nicht schaden, wenn an Stelle einer einzigen Verbindung deren zwei oder mehrere angenommen würden, und *Willstätters* Auffassung würde nicht beeinträchtigt, wenn man der Vermutung Raum gibt, daß die wasserärmeren Zinnsäuren die Tendenz besitzen, sich zu größeren Aggregaten (den Mononen oder Primärteilchen) zusammenzulagern. Gegebenenfalls ist selbstverständlich auch eine Aggregation zu Polyonen möglich, die auch Gemische aus mehreren chemisch verschiedenen Individuen darstellen können.

Derselbe Faktor, die Dehydratation, kann sich sowohl in einer Vergrößerung des Molekulargewichts im Sinne von *Willstätter*, wie in einer Zusammenlagerung

Wassergehalt), diese sei bis etwa 56° C beständig und gebe dann Wasser ab, so würden die beiden Haltestrecken ganz gut annähernd erklärt werden. Allgemeiner ergibt sich der in Molen ausgedrückte Wassergehalt *W* im Zinnsäuregemisch auf 1 Mol SnO₂ aus der Formel

$$W = \frac{\alpha a + \beta b}{a + b},$$

worin α und β die Wassergehalte (in Molen) der beiden Zinnsäuren (gerechnet auf 1 Mol. SnO₂), a und b die Zahl der Mole Sn(OH)₄ und SnO₃H₂ im Gemisch darstellen. Zieht man noch mehr Zinnsäuren in Betracht, so müßten noch Glieder wie γc , δd und c und d hinzugefügt werden.

Berücksichtigt man ferner das in den dem Aceton unzugänglichen Hohlräumen enthaltene Wasser w und das eventuell gebildete Anhydrid z , so erhält man

$$W = \frac{\alpha a + \beta b \dots + w}{a + b \dots + z}.$$

¹ Für die Auffassung *Willstätters* spricht die große Mannigfaltigkeit der bei den Zinnsäuren beobachteten Erscheinungen.

der zunächst gebildeten Moleküle (selbst unter Wasser), z. B. zu Kryställchen, äußern. So würde sich erklären, daß bei 100° Zinnsäuren mit weit größeren Teilchen entstehen als bei 0°¹; die höhere Reaktionsfähigkeit der 0°-Säuren und ihr größeres Sorptionsvermögen ließen sich gleichfalls erklären. Die Existenz affiner Adsorptionskurven würde dieser Auffassung schließlich kein überwindliches Hindernis entgegensetzen.

Um alle Gegensätze zu überbrücken, würden allerdings noch weitgehende Untersuchungen erforderlich sein.

125. Einfluß der Menge des Peptisationsmittels auf die Eigenschaften der Zinnsäurehydrosol (Alkalipectisation). (III. Aufl. Kap. 73.)

Eine wichtige Frage von allgemeiner Bedeutung betrifft die Änderung der Eigenschaften eines Hydrosols mit zunehmendem Gehalt an Peptisationsmittel; wissen wir doch, daß viele Gele sich durch Säuren, andere durch Alkalien peptisieren lassen, und daß ein Überschuß dieser Reagenzien in vielen Fällen zur Bildung eines Salzes führt, bei der Alkalibehandlung der Zinnsäure z. B. zu Stannaten, bei der Säurebehandlung zu Chloriden, Bromiden usw.; andererseits wissen wir, daß minimale Mengen der Alkalien ausreichen, das Gel in ein Sol zu verwandeln.

Es war zu erwarten, daß man durch allmählich gesteigerten Zusatz von Peptisationsmittel eine Reihe von Übergängen zwischen dem *Grahamschen* Hydrosol und einer echten Elektrolytlösung erhalten könne, deren nähere Untersuchung für die Kolloidchemie Bedeutung besitzt. Eine derartige ausführliche Untersuchung hat *Heinz*² auf Veranlassung des Verfassers durchgeführt, aus welcher nur das Allerwichtigste mitgeteilt sei.

Als Ausgangsmaterial wurde das Gel der Zinnsäure gewählt, das durch Hydrolyse von Zinntetrachlorid gewonnen worden war, und dessen Reaktionen in folgender Tabelle mitgeteilt sind. Bestimmte Mengen desselben wurden mit wechselnden Mengen carbonatfreien Kaliumhydroxyds versetzt³, und zwar in folgenden Verhältnissen:

- | | | | |
|----|---------|--------------------------|------------------|
| 1. | 200 Mol | SnO ₂ : 1 Mol | K ₂ O |
| 2. | 100 „ | SnO ₂ : 1 „ | K ₂ O |
| 3. | 50 „ | SnO ₂ : 1 „ | K ₂ O |
| 4. | 25 „ | SnO ₂ : 1 „ | K ₂ O |
| 5. | 10 „ | SnO ₂ : 1 „ | K ₂ O |
| 6. | 2 „ | SnO ₂ : 1 „ | K ₂ O |

Alle Hydrosol wurden auf 0,5 Proz. SnO₂ verdünnt.

Der Einfachheit halber werden in folgendem die erhaltenen Hydrosol ^{Sol 200,} als Sol 200 (d. h. 200 Mol SnO₂ auf 1 Mol K₂O), Sol 100, 50, 25, 10 und 2 ^{Sol 100 usw.} bezeichnet.

¹ Die höhere Temperatur begünstigt sowohl die Dehydratation wie auch die Entstehung größerer Teilchen.

² *E. Heinz*: Inaug.-Diss. Göttingen 1914. Vgl. auch die zusammenfassende Mitteilung von *R. Zsigmondy*: Zeitschr. f. anorg. Chemie 89, 210 bis 223 (1914).

³ Vergleichende Versuche mit Natriumhydroxyd als Peptisationsmittel zeigten, daß dieses viel weniger gut zur Peptisation der Zinnsäure geeignet ist als Kaliumhydroxyd.

Sol 200 war durch fünfstündiges Erhitzen erhalten worden, Sol 100 durch ein ungefähr einstündiges; die anderen Hydrosole waren bereits in der Kälte herstellbar. Im Aussehen unterschieden sich die kolloiden Zinnsäuren durch abnehmende Opaleszenz: Sol 200 war am stärksten opalisierend, Sol 100 weniger; die Sole 10 und 2 waren ungetrübt.

Bei der Ultrafiltration durch dünne Kollodiummembranen zeigten sich beträchtliche Unterschiede. Die Hydrosole 200 und 100 gaben ein Ultrafiltrat, das weder Zinnsäure noch Alkali in meßbarer Menge enthielt, das ganze Kolloid war als gallertartige Masse auf dem Filter geblieben; ähnlich verhielt sich auch Sol 50, dessen Filtrat nur einen ganz geringen Rückstand hinterließ. Bei den Hydrosolen 25, 10 und 2 waren hingegen Zinnsäure wie auch Alkali im Ultrafiltrat vorhanden, und zwar in wachsender Menge mit steigendem Alkaligehalt des Hydrosols (vgl. Tab. 29).

Tabelle 29.

Hydrosol	SnO ₂ -Gehalt Proz.	Alkalititer des Hydrosols ¹ in 100 cem		SnO ₂ -Gehalt des Ultrafiltrates Proz.	Alkalititer des Ultrafiltrates Millimol KOH in 100 cem
		berechnet	gefunden		
200	0,5	0,033	0,032	—	—
100	0,5	0,066	0,064	—	—
50	0,5	0,13	0,13	—	—
25	0,5	0,26	0,26	0,0012	0,05
10	0,5	0,66	0,65	0,453	0,65
2	0,5	3,31	3,40	0,500	3,4

Sol 10 hinterließ nur einen geringen Rückstand auf dem Filter; Sol 2 lief ganz glatt durch.

Wie zu erwarten war, lösten sich die auf dem Filter hinterbleibenden Rückstände, da sie das gesamte Kalium des Peptisationsmittels enthielten, im nassen Zustande vollkommen in Wasser, so daß man aus dem Filtrerrückstand 200 oder 100 wieder das ursprüngliche Sol zurückgewinnen konnte²; anders verhielten sich jedoch die Trockenrückstände. Beim Eintrocknen erleiden alle diese gallertigen Massen irreversible Zustandsänderungen, so daß sich das zurückbleibende Glas in Wasser nicht mehr auflöst, wohl aber zerfallen diese glasartigen Rückstände unter Aufbrausen in Wasser zu einem feinen Pulver.

Aus der Ultrafiltration wie auch aus der Ultramikroskopie ergibt sich also, daß die Zinnsäuren um so feinere Teilchen enthalten, je mehr Alkali zu ihrer Peptisation angewendet wird.

Alle diese Tatsachen stehen im Einklang mit der Theorie der Peptisation (Kap. 61), sie geben aber auch einen Einblick in die bei der Zinnsäure (und wohl auch bei vielen anderen Hydrosolen) obwaltenden räumlichen Verhältnisse.

¹ Stannate und alkalihaltige kolloide Zinnsäure lassen sich mit Salzsäure und Methylorange als Indicator ebenso titrieren wie Carbonate oder Silicate. Die verbrauchten cem n-HCl entsprechen der Menge des zur Zinnsäure hinzugefügten KOH, selbst wenn Hydroxylionen sich mit Lackmus nicht mehr nachweisen lassen.

² Das steht nicht im Widerspruch mit dem in Kap. 123 beschriebenen Verhalten der Gele, da es sich um Ultrafiltration von Hydrosolen handelt, deren elektrische Ladung und osmotischer Druck der irreversiblen Teilchenaggregation entgegenwirkt.

Wie weiter oben ausgeführt, sind die Monone (Primärteilchen) der a- wie auch der b-Zinnsäure so klein, daß sie ungehindert Ultrafilter aus Kollodium passieren können. Wenn daher die Ultramikronen eines Hydrosols (z. B. Sol 100 oder 50) von Kollodiumhäutchen zurückgehalten werden, so müssen sie aus zahlreichen Primärteilchen zusammengesetzt, also Sekundärteilchen sein. Sekundärteilchen
im Sol 100 usw.

Beim Peptisationsvorgang mit wenig Peptisationsmittel tritt demnach im allgemeinen zunächst ein Zerfall der Gallerte in ultramikroskopische Gallertflockchen (Sekundärteilchen) ein; weitere Vermehrung des Peptisationsmittels bewirkt Zerfall dieser Sekundärteilchen in kleinere und so fort, bis bei genügendem Alkaligehalt der größte Teil der Komplexe in Primärteilchen zerfallen ist. Erst bei beträchtlichem Überschuß an Alkali und dessen längerer Einwirkung wird dann eine wirksame Verkleinerung der Primärteilchen durch Anätzen (allmähliche Auflösung der Teilchen unter Stannatbildung) eintreten¹.

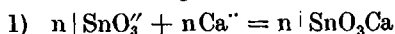
Die Hydrosole sind um so beständiger, je mehr Peptisationsmittel sie enthalten. Beim Einkochen entsteht z. B. aus Sol 200 viel eher eine Gallerte als aus Sol 10 oder 2².

Viscosität und Oberflächenspannung der Hydrosole werden dagegen nur wenig vom Gehalt an Peptisationsmittel beeinflusst. Viscosität und
Oberflächenspannung.

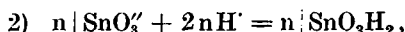
Die Prüfung des osmotischen Druckes gegen das Ultrafiltrat oder gegen kohlenstoffsaures Wasser, dem eine dem Kaliumgehalt der Sole äquivalente Menge Kalilauge zugesetzt war, ergab, daß der Druck mit wachsendem Zerteilungsgrade zunimmt.

Elektrolytfällung. Aus der Theorie (Kap. 61d) ergibt sich, daß die Fällungswerte, d. h. die zur vollständigen Fällung der Zinnsäure erforderlichen Mengen aller Kationen, die praktisch unlösliche Stannate geben, untereinander und auch dem Alkalimetallgehalt des Hydrosols äquivalent sein müssen.

Bezeichnen wir ein an der Oberfläche der Primärteilchen sitzendes Stannation mit $n | \text{SnO}_3'$, und sind im ganzen n solcher Stannationen in 10 ccm des Sols enthalten, so werden zur vollständigen Fällung n Calciumionen erforderlich sein, gemäß der Gleichung: Gesetze der
äquivalenten
Fällungswerte.



oder 2 n Wasserstoffionen:

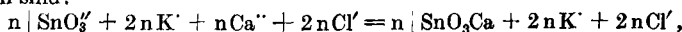


also äquivalente Mengen. Die fallenden Ca'' - bzw. H' -Ionen gehen in den Niederschlag, während KCl in Lösung bleibt³. Das gilt natürlich nur für solche

¹ Für die Belanglosigkeit dieser Auflösung bei der Peptisation spricht u. a., daß die b-Zinnsäure eine solche bleibt, auch wenn man sie mit viel Alkali oder Säure auflöst und dann wieder fällt.

² Wohl aber hat sich bei jahrelanger Aufbewahrung das Präparat Sol 2 zersetzt, während die anderen fast unverändert blieben.

³ Leicht zu ersehen aus der Gleichung, in der auch die K' - und Cl' -Ionen mit aufgenommen sind:



alles unter Voraussetzung vollständiger Dissoziation. Ein kleiner Teil des Kaliumchlorids wird vom Niederschlag adsorbiert.

Ionen, die unlösliche Stannate bilden; von K^+ und Na^+ , welche lösliche Stannate geben, wird viel mehr erforderlich sein, da die Entladung in diesem Falle durch Zurückdrängen der Dissoziation oder durch Ionenadsorption bzw. Änderung der elektrischen Doppelschicht (vgl. Kap. 51a) bewirkt wird.

Alles dieses ist von *Heinz*¹ bestätigt worden. Die Äquivalenz bezüglich der Ca-, Ba-, Al- und Ag-Ionen (innerhalb der Fehlergrenze der Methode) ergibt sich aus der Tab. 30.

Tabelle 30.

Sol	Elektrolyt	Konzentration	Zur vollständigen Fällung erforderliche Menge in ccm	Milliäquivalent pro 10 ccm Lösung	Alkaligehalt von 10 ccm Sol in ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH
25	NaCl	$\frac{1}{5}$ -n.	1,7	0,34	0,026
25	NaNO ₃	$\frac{1}{5}$ -n.	1,5	0,30	
25	Na ₂ SO ₄ /2	$\frac{1}{5}$ -n.	1,6	0,32	
25	Na-Citrat/3	$\frac{1}{5}$ -n.	2	0,40	
25	HCl	$\frac{1}{10}$ -n.	0,25	0,025	
25	AlCl ₃ /3	$\frac{1}{10}$ -n.	0,25	0,025	
25	Al(NO ₃) ₃ /3	$\frac{1}{10}$ -n.	0,25	0,025	
25	BaCl ₂ /2	$\frac{1}{50}$ -n.	1,1	0,022	
25	CaCl ₂ /2	$\frac{1}{50}$ -n.	1,1	0,022	
25	AgNO ₃	$\frac{1}{10}$ -n.	0,25	0,025	
50	NaCl	$\frac{1}{10}$ -n.	2,6	0,26	0,013
50	NaNO ₃	$\frac{1}{10}$ -n.	2,8	0,28	
50	Na-Citrat/ ³	$\frac{1}{10}$ -n.	5,2	0,52	
50	Na ₂ SO ₄ /2	$\frac{1}{10}$ -n.	2,8	0,28	
50	HCl	$\frac{1}{100}$ -n.	1,35	0,0135	
50	AlCl ₃ /3	$\frac{1}{100}$ -n.	1,35	0,0135	
50	Al(NO ₃) ₃ /3	$\frac{1}{100}$ -n.	1,4	0,0140	
50	CaCl ₂ /2	$\frac{1}{100}$ -n.	1,35	0,0135	
50	BaCl ₂ /2	$\frac{1}{100}$ -n.	1,30	0,0130	
50	AgNO ₃	$\frac{1}{100}$ -n.	1,8	0,0180	

• Auch daß die stark fällenden Ionen Ba⁺⁺, Ca⁺⁺, H⁺ usw. völlig in den Niederschlag gehen, hat er durch besondere Versuche dargetan. Über Besonderheiten der Elektrolytkoagulation, die bei unvollständiger Bindung von Alkali an die Zinnsäure auftreten, siehe Kap. 66 (2).

Untersuchungen von Varga und Wintgen.

Elektrizitätstransport durch kolloide Zinnsäure.

Varga² stellte 1914 durch Hydrolyse von Zinnchlorid größere Mengen eines Gels (Kap. 120, S. 99) her, das durch Waschen sorgfältig gereinigt und unter Wasser aufbewahrt wurde. Infolge des Weltkrieges konnte die Arbeit erst 1918 wieder aufgenommen werden. Die Zinnsäure hatte sich in den vier

¹ E. Heinz: Inaug.-Diss. Göttingen 1914, S. 27.

² G. Varga: Kolloidchem. Beih. 11, 1 bis 36 (1919). Leider ist der talentvolle junge Forscher der Revolution in Lemberg im November 1918 zum Opfer gefallen.

Jahren vollkommen in b-Zinnsäure verwandelt und war daher viel schwerer peptisierbar als 1914.

Durch Einwirkung von Kalilauge auf das reinst gewaschene Gel stellte *Varga* in derselben Weise wie *Heinz* Hydrosole der Zinnsäure her, untersuchte die Leitfähigkeit der Sole sowohl wie der Ultrafiltrate, die elektrische Überführung (im U-Rohr wie auch nach *Hittorff*) und ermittelte unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit der intermizellaren Flüssigkeit die von der Zinnsäure transportierte negative Elektrizität als Bruchteil der durch das Sol gesandten Elektrizitätsmenge.

Das Gel der Zinnsäure rötet bekanntlich Lackmus. Demgemäß werden die ersten Alkalimengen vollkommen vom Gel aufgenommen, das die bereits im Kap. 61 a, S. 179, beschriebenen Veränderungen erleidet. Erst bei einem Molarverhältnis von ungefähr 30 Mol Zinnsäure : 1 Mol K_2O wurde das Gel neutral.

Die ersten Alkalimengen verursachen eine viel geringere Erhöhung der Leitfähigkeit, als das KOH für sich allein in H_2O hervorrufen würde, da das Alkali vom Gel gebunden wird, sie bedingen aber eine beträchtliche Erhöhung des Teilchenpotentials infolge der Aufladung durch Stannatbildung¹. Die Solbildung bedingt dann eine starke Erhöhung der Leitfähigkeit.

Das vorher im Innern der Flocken befindliche Kaliumstannat kommt erst durch Zerteilung der Gelflöckchen zur Wirksamkeit. Sowohl die negativen Zinnsäureteilchen, als Mizellionen, als auch die Kaliumionen beteiligen sich am Elektrizitätstransport.

Unter welchen Gesichtspunkten *Varga* seine Untersuchung weitergeführt hat, ist in Kap. 60 angegeben, eines der wichtigsten Ergebnisse ist dargestellt im Kap. 65. Wir sind demnach über die Zusammensetzung der Mizellen in der alkali-peptisierten Zinnsäure recht gut unterrichtet.

Die Ergebnisse der Untersuchung fanden aber zunächst keine Anerkennung. Von *Wo. Pauli*² wurden sie auf Grund eines Mißverständnisses³ vollkommen abgelehnt, ja die Richtigkeit der Leitfähigkeitsmessungen und der darauf gegründeten Schlußfolgerungen *Vargas* bezweifelt.

Bei einer Wiederholung der maßgebenden Leitfähigkeitsmessungen *Vargas* kamen aber *Wintgen* und *Littman* zu weitgehend übereinstimmenden Ergebnissen, und *Wintgen* konnte auf Grund dieser und *Vargas* Messungen nicht nur die dort dargelegten Ergebnisse der theoretischen Schlußfolgerungen im wesentlichen bestätigen, sondern er vermochte auch nach einer unabhängigen Methode aus der Leitfähigkeit zu praktisch denselben Werten für das Elektroäquivalent und die Zusammensetzung der Mizellen bestimmter Hydrosole zu gelangen.

¹ Nach Untersuchungen von *Glizelli* ist auch das reine Gel negativ elektrisch geladen und bewegt sich dementsprechend zur Anode. Diese Ladung, die sich auf Dissoziation von Oberflächenmolekülen der Zinnsäure oder auf Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten zurückführen läßt, reicht aber zur Peptisation nicht aus, erst die infolge von Alkalizusatz erzeugte Aufladung durch vermehrte Bildung von Stannationen (im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie) bewirkt Peptisation.

² *Wo. Pauli*: Koll.-Zeitschr. 26, 20 (1920). In dieser Polemik *Paulis* findet man auch seinen damaligen Standpunkt gut charakterisiert.

³ *Zsigmondy*: Zur Aufklärung. Koll.-Zeitschr. 26, 167 (1920).

Die Methoden, auf andere Kolloide angewandt, haben inzwischen zu sehr bemerkenswerten Aufschlüssen geführt. *Varga* hat sich aber ein Denkmal gesetzt, da er als erster auf dem angedeuteten Wege ein noch ziemlich dunkles Gebiet erschlossen hat.

Auf Grund der Untersuchungen von *Heinz* und *Varga* können wir uns folgendes Bild von den durch Alkaliptisation gewonnenen Zinnsäurehydrosolen machen:

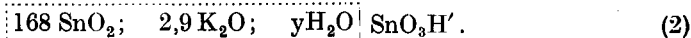
Die Sole enthalten die Zinnsäure als Sekundärteilchen, die um so kleiner sind, je mehr Peptisationsmittel dem Gel zugesetzt wird. Ein Teil des gebildeten Stannats befindet sich im Innern der Sekundärteilchen und beteiligt sich nicht am Elektrizitätstransport, wohl aber an den Reaktionen¹, da die fällenden Salze auch ins Innere der Sekundärteilchen eindringen und sich dort mit dem Kaliumstannat umsetzen. Je kleiner die Sekundärteilchen sind, um so mehr Kaliumstannat befindet sich dissoziiert an der Oberfläche, um so größer ist daher auch die mit der Gewichtseinheit Stannioxyd überführte Elektrizitätsmenge, um so größer wird das Verhältnis $\frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}$ der Einzel-

teilchen, und um so elektrolytähnlicher wird das Hydrosol².

Auf Grund der Arbeit von *Varga* und der gemeinsam mit *Littmann* ausgeführten Messungen berechnete *Wintgen*³ die Zusammensetzung der Mizelläquivalente von Sol 25 bis Sol 200. Danach würde sich das Mizelläquivalent des Soles 25 annähernd durch folgendes Symbol darstellen lassen:



und das des Sol 50:



Durch die punktierten Linien ist hier veranschaulicht, daß es sich um einen Teil des Mizillions⁴ handelt. Durch die größere Länge der Horizontallinien des Symbols (2) soll angedeutet werden, daß zu einem abdissoziierten K bei Sol 50 (oder einem aufladenden Ion SnO_3H^-) mehr Zinnsäure und Wasser gehören als bei Sol 25. Viel größer werden die zu einem Mizelläquivalent gehörigen Werte von Zinnsäure und Wasser bei Sol 100 und gar bei Sol 200 (bis gegen 1900 Moleküle SnO_2 auf 1 Mizelläquivalent); auch die Menge des eingeschlossenen K_2O (resp. K_2SnO_3) wächst nicht unbeträchtlich mit der Größe des Mizelläquivalents (resp. der Solnummer).

¹ Wie aus Tab. 30 hervorgeht, sind die zur Niederschlagsbildung erforderlichen Kationen H' , Al''' usw. den zur Solbildung gebrauchten Kaliumionen äquivalent.

² In Sol 2 sind wohl Primärteilchen und Moleküle vorhanden. Diese Lösung ist aber durchaus nicht als eine gewöhnliche Lösung von KHSnO_3 anzusehen, denn wie *Baumann* (Diss. Göttingen 1921) fand, ist gegen 80 Proz. des Alkalis darin ungebunden.

³ *R. Wintgen*: Zeitschr. Phys. Chem. 103, 238 (1923).

⁴ D. h. um den einem abdissoziierten K' äquivalenten Betrag der einzelnen Mizelle. Um die ganze Mizelle durch ein analoges Symbol auszudrücken, müßte man die Werte mit einer noch unbekannten Zahl multiplizieren. Die chemischen Formelzeichen bedeuten hier Moleküle. Statt SnO_2 könnte man auch SnO_3H_2 oder $\text{Sn}(\text{OH})_4$ schreiben.

Daß das eingeschlossene Kalium zur A n o d e wandert, ist bereits in Kap. 61 mitgeteilt.

Auf die Elektrolytfällung der (alkalischen) Hydrosole durch Säuren und Ba-Salze bei überschüssigem Peptisationsmittel ist schon Kap. 66 (2) hingewiesen.

Aus der *Baumannschen* Arbeit sei noch folgendes hervorgehoben: Gegen Alkalisalz-fällung verhält sich die Zinnsäure ähnlich wie das positive Eisenoxydhydrosol gegen KCl oder KNO_3 : Je mehr Peptisationsmittel, hier KOH, gebraucht wurde, je kleiner und stärker geladen die Teilchen, um so mehr KCl ist zur Fällung erforderlich¹, und zwar sind die Abstufungen sehr große. Das erinnert nicht nur an *Duclaux'* Ergebnisse beim Eisenoxydsol, sondern auch an *Sven Odéns* Beobachtung, daß die größeren S-Teilchen weniger Elektrolyt zur Fällung benötigen als die kleineren. Vielleicht ist beides zum Teil auf das Verhältnis $\frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}$ zurückzuführen, das bei kleinen Teilchen größer ist als bei größeren und die Hydrosole elektrolytähnlicher macht.

126. Metazinnsäure. (III. Aufl. Kap. 74.)

*Franz*² stellte eine der *Heinzschen* analoge Untersuchung an der aus Zinn und konzentrierter Salpetersäure in der Wärme gewonnenen Zinnsäure an, um festzustellen, wieweit sich die typische b-Zinnsäure von der durch Hydrolyse des Stannichlorids erhaltenen unterscheidet, die wegen ihrer Reaktionen als a-b-Zinnsäure bezeichnet sei.

Ein bemerkenswerter Unterschied liegt, wie erwähnt, in der weitaus schwierigeren Peptisierbarkeit der b-Zinnsäure. Alkalisole 200 oder 100 lassen sich nicht erhalten, auch Sol 50 nur aus dem gallertigen Gel II (III. Aufl. Kap. 71). Die Hydrosole 25 waren im Gegensatz zu dem *Heinzschen* Sol 25 milchig opalisierend, Sol 2 dagegen wasserklar.

Bei der Ultrafiltration verhielten sich die Hydrosole ganz ähnlich wie die *Heinzschen*, nur wurde etwas mehr Alkali, auch bei Sol 50, im Ultrafiltrat beobachtet. Ferner wurde die Zinnsäure von Sol 25 vollkommen zurückgehalten, während bei *Heinz* etwas davon durchs Filter ging. Sol 10 und 2 passierten das Ultrafilter wie bei *Heinz*. Die Primärteilchen sind also sehr klein.

Bei der Elektrolytfällung zeigte sich dieselbe Gesetzmäßigkeit wie bei der a-b-Zinnsäure.

Es bestätigte sich die annähernde Äquivalenz der Fällungswerte mit Salzsäure, Aluminiumchlorid usw. und die Gesetzmäßigkeit, daß von Alkalisalzen viel mehr gebraucht wird als von Aluminiumchlorid, Bariumchlorid usw. Die ersteren Fällungen sind reversibel, die letzteren irreversibel, die fallenden Ionen gehen in den Niederschlag³.

¹ Die Fällungskonzentration des KCl ist bei bestimmter Solnummer von der Menge der pro cem vorhandenen Zinnsäure unabhängig.

² *R. Franz*: Inaug.-Diss. Göttingen 1914, S. 39.

³ Gegenüber den a-b-Hydrosolen zeigten die Hydrosole der b-Zinnsäure eine etwas größere Elektrolytempfindlichkeit, was mit dem mehr lyophoben Charakter der b-Zinnsäure und der bei der Ultrafiltration erkennbaren geringeren Bindung des Alkalis an Zinnsäure im Zusammenhang steht.

Beim Einkochen der b-Hydrosole zeigten sich im wesentlichen dieselben Erscheinungen wie bei den a-b-Hydrosolen.

Die Goldzahlen der b- wie der a-b-Hydrosole sind hoch, die Schutzwirkung der Zinnsäure gegenüber Kochsalz ist also gering, die Farbübergänge sind unscharf.

Überraschend groß ist dagegen die Schutzwirkung gegenüber Salzsäure (wenn man z. B. statt 1 cem 10proz. Kochsalzes bei Bestimmung der „Goldzahl“ 1 cem 20proz. Salzsäure nimmt). Die so ermittelten Schutzzahlen finden sich in Tab. 31.

Tabelle 31.
Schutzzahlen gegen 20proz. Salzsäure.

Franz' b-Säure		Heinz' a-b-Säure	
Sol ¹	Schutzzahl	Sol	Schutzzahl
I, 2	1—12 mg	2	5—10 mg
II, 2	1—11 „		
I, 10	0,08—0,40 „	10	0,8 —1,5 „
II, 10	0,08—0,50 „		
I, 25	0,05—0,15 „	25	0,1 —0,2 „
II, 25	0,05—0,15 „		
II, 50	0,01—0,15 „	50	0,02—0,1 „
		100	0,01—0,1 „

Da die Schutzwirkung gegenüber Salzsäure eine bedeutend größere als gegenüber Kochsalz ist (bei Sol 25 z. B. etwa 1000mal so groß), so wird man zur Erklärung dieser Eigentümlichkeit wohl die Entstehung eines neuen Stoffes annehmen müssen, etwa eines kolloiden Zinnoxchlorids oder einer durch Oxychlorid aufgeladenen Zinnsäure von sehr hoher Schutzwirkung. Die positive elektrische Ladung dieser Teilchen dürfte die Schutzwirkung erhöhen. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die mit Salzsäure behandelten Hydrosole nunmehr eine außerordentlich hohe Schutzwirkung auch gegenüber Kochsalz ausüben².

127. Säurepeptisation der Zinnsäure. (III. Aufl. Kap. 75.)

Viel komplizierter als das Verhalten gegen Alkali ist das gegen Säuren. Daß sowohl a- wie b-Zinnsäure von Salzsäure angegriffen und durch konz. Salzsäure in flüchtiges Zinnchlorid verwandelt wird, ist bekannt. Die a-b-Säuren sind leichter angreifbar als die typische b-Zinnsäure. Durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure wurden z. B. von der *Mecklenburgschen* 0°-Säure 95,6 Proz., von der 100°-Säure 32,7 Proz. in Zinnchlorid übergeführt. Daß auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas Metazinnsäure in Zinnchlorid übergeht, ist ebenfalls bekannt.

¹ I und II bedeutet „gewonnen aus Gel I bzw. II“; die arabischen Ziffern bedeuten — wie immer — das Molarverhältnis $\text{SnO}_2 : 1 \text{ K}_2\text{O}$.

² Man findet bei stark angesäuerten Alkalihydrosolen (vgl. *Franz*: Inaug.-Diss. S. 57) z. B. Goldzahlen von 0,005 bis 0,04. Mit der Annahme, daß die höhere Schutzwirkung auf Umladung der Teilchen beruhe, kommt man nicht aus.

Mecklenburg fand in der Beständigkeit der durch Salzsäureeinwirkung erhaltenen Hydrosole beträchtliche Unterschiede, wie aus Tab. 35 der III. Aufl. zu ersehen ist.

Je größer die Teilchen nach *Mecklenburg* sind, um so unbeständiger ist die Lösung gegenüber Salzsäure. Die a-Zinnsäure löst sich als Kolloid leicht in konz. Salzsäure, nicht dagegen die b-Zinnsäure (und einige der a-b-Zinnsäuren); gießt man die Salzsäure ab und verdünnt den Rückstand mit Wasser, so bildet sich eine kolloide Lösung der b-Zinnsäure, die als solche in mehrfacher Hinsicht charakteristisch ist. Obgleich in der Regel ein großer Überschuß an Salzsäure zugesetzt wird, der mehrfach gereicht hätte, alles Zinn in krystalloides Zinnchlorid zu überführen, so kann man, da nur wenig Salzsäure chemisch gebunden wird, den Vorgang als Peptisation bezeichnen. Da dazu aber ein beträchtlicher Überschuß von Salzsäure erforderlich ist, so könnte man denken, daß hier einfach Salzbildung eintrete, das gebildete „Metazinnchlorid“ in konz. Salzsäure unlöslich und erst beim Verdünnen löslich sei¹. So einfach ist der Vorgang aber nicht. *Mecklenburg* hat gezeigt, daß dabei kolloide Lösungen von b-Zinnsäuren entstehen, und das ist von *Franz* weiter bestätigt worden. Ein kleiner Teil der Zinnsäure geht allerdings schon bei gewöhnlicher Temperatur in Zinnchlorid² über und läßt sich im Ultrafiltrat der koagulierten b-Zinnsäure nachweisen, die Hauptmenge bleibt b-Zinnsäure.

Daß es sich bei der Salzsäurebehandlung der b-Zinnsäure nicht um den einfachen Vorgang der Bildung eines Salzes (z. B. des *Engelschen* Metastannylchlorids³) handelt, geht u. a. daraus hervor, daß die Eigenschaften der erhaltenen Hydrosole von der Größe der Primärteilchen und der Dauer der Einwirkung der konz. Salzsäure abhängig sind.

Die sauren Zinnsäurehydrosole erleiden allerlei Veränderungen. Verdünnt man stark mit Wasser, so tritt Trübung ein⁴, setzt man konz. Salzsäure zu, so fällt die b-Zinnsäure infolge Elektrolytwirkung der Salzsäure aus.

Die zeitlichen Veränderungen dieser sehr instabilen Systeme sind von *Mecklenburg* näher studiert worden, insbesondere am Verhalten gegenüber Natriumsulfat.

Franz hat typische b-Zinnsäure mit Salzsäure verschiedener Konzentration behandelt und nach erfolgter Verdünnung ultrafiltriert. Es zeigte sich, daß bei allen Hydrosolen, auch den wasserklaren, ein Teil der Zinnsäure auf dem Ultrafilter blieb, bei den salzsäureärmeren und den salzsäurereichsten aber alle Zinnsäure zurückgehalten wurde. Der Zerteilungsgrad ist in erster Linie von dem Salzsäuregehalt abhängig und scheint in annähernd

¹ Vgl. z. B. *Treadwell*: Lehrbuch d. anal. Chemie I, Leipzig (1906), 215.

² Und wohl auch in basische Salze, resp. Polystannylchloride.

³ Ob hier ein wohldefiniertes Salz vorliegt, ist noch zweifelhaft. Nach *Engel* würde die Zusammensetzung desselben der Formel $\text{Sn}_5\text{O}_9\text{Cl}_2 \cdot 9$ (oder 4) H_2O entsprechen, während *Biron* die doppelte Menge Cl gefunden hat. Vgl. *Gmelin-Kraut*: Handbuch IV, I, S. 320.

⁴ Vermutlich durch Hydrolyse eines bei der Einwirkung von Salzsäure gebildeten schützenden Oxychlorids, das der Teilchenvereinigung entgegenwirkt. Auch Erwärmen bedingt Trübungsvermehrung.

normaler Salzsäure am größten zu sein; in solchen Flüssigkeiten geht die Hauptmenge der Zinnsäure ins Ultrafiltrat (vgl. Nr. 7 und Nr. 12 der Tab. 32).

Tabelle 32.

0,5 g SnO_2 in 100 cem Sol			1,5 g SnO_2 in 100 cem Sol		
Nr.	Mol HCl auf 1 Mol SnO_2	g SnO_2 in 100 cem Filtrat	Nr.	Mol HCl auf 1 Mol SnO_2	g SnO_2 in 100 cem Filtrat
1	0,5	0,000	8	0,5	0,000
2	1	0,000	9	1	0,000
3	2	0,000	10	2	0,000
4	4	0,000	11	4	0,313
5	8	0,019	12	8	1,215
6	16	0,355	13	16	0,722
7	32	0,411	14	32	0,000

Nimmt man an, daß die Peptisation auf Bildung eines Oxychlorides auf der Oberfläche der Amikronen beruht, dessen Dissoziation bei der nachträglichen Verdünnung die positive Ladung der Teilchen und damit die Zerteilung des Gels bewirkt, so erscheint das Verhalten der Säuresysteme durchaus verständlich, da ja alle Chloride des Zinns in stark verdünnter Säure der Hydrolyse unterworfen sind. Diese bedingt den Übergang des Oxychlorids in Zinnsäure, daher auch die Unbeständigkeit der mit Wasser stark verdünnten Lösungen.

128. Unterschiede zwischen Alkali- und Säurepeptisation.

(III. Aufl. Kap. 75 a.)

Die wesentlichen Unterschiede zwischen Alkali- und Säurepeptisation der b-Zinnsäure sind in folgender Übersicht zusammengestellt. Hierin kommt auch deutlich der saure Charakter der Zinnsäure zum Ausdruck.

Tabelle 33.

Alkali- peptisation der b-Zinnsäuren.	Säure- peptisation der b-Zinnsäuren.
Sole entstehen schon bei einem Molarverhältnis 1,0 SnO_2 : 0,01 bis 0,2 K_2O .	Sole entstehen erst bei einem Molarverhältnis 1,0 SnO_2 : 4 bis 20 HCl.
Sole enthalten sehr wenig Elektrolyt.	Sole enthalten sehr viel Elektrolyt, sind daher als kolloidhaltige Elektrolytlösungen anzusehen.
Kochen erhöht die Beständigkeit.	Kochen bewirkt Trübung und Sedimentation.
Sole sehr beständig, verändern nur wenig ihre Beschaffenheit (auch bei jahrelanger Aufbewahrung).	Sole allen möglichen Veränderungen unterworfen.
Teilchen negativ geladen; wasserklare Sole passieren fast vollständig das Ultrafilter.	Teilchen positiv geladen; die Zinnsäure der wasserklaren Sole wird teilweise zurückgehalten.
Elektrolytfällung hauptsächlich von dem Gehalt an Peptisationsmittel abhängig, kaum von der Größe der Primärteilchen ¹ .	Elektrolytfällung abhängig von der Größe der Primärteilchen ² , ähnlich wie bei kolloidem Schwefel

¹ Steht aber in Zusammenhang mit der Größe der Sekundärteilchen.

² Wahrscheinlich auch vom Grade der Hydratation.

Die Primärteilchen werden in ihren Eigenschaften durch beide Arten der Peptisation nicht wesentlich verändert.

Über reversible Zinnverbindungen vom Charakter der Oxychloride s. III. Aufl. Kap. 76.

129. Das Gel der Zinnsäure.

Das Gel der Zinnsäure kann erhalten werden durch Hydrolyse von Stannisalzen, z. B. SnCl_4 , durch Eindunsten des Hydrosols oder durch Fällung desselben mit Elektrolyten. In ersterem Falle erhält man eine durchsichtige Gallerte, die zu glasigen Stücken eintrocknet, welche durchaus dem getrockneten Gel der Kieselsäure gleichen, in letzterem Falle gallertige Flocken.

Nur das wasserreiche Hydrogel läßt sich leicht peptisieren, nicht das getrocknete. Im theoretischen Teil ist erwähnt worden, daß eine wichtige Vorbedingung der Peptisation darin besteht, daß die Teilchen des zu peptisierenden Hydrogels in feiner Verteilung vorliegen. Wir können uns das frisch bereitete Hydrogel der Zinnsäure aus Amikronen derselben Art und derselben Größe bestehend denken, wie sie im Hydrosol vorliegen, nur entladen (durch Ionenaufnahme oder -abgabe) und einander infolge der Kohäsionskräfte anziehend. Durch Hinzufügen von Alkali wird Peptisation bewirkt, und die Teilchen diffundieren in die Flüssigkeit, wie bereits in Kap. 61 besprochen worden ist.

Bei allmählichem Eintrocknen der Zinnsäure tritt ein festerer Verband zwischen den einzelnen Amikronen ein, und die Peptisation wird erschwert; man erhält trübe Hydrosole. Ist das Gel der Zinnsäure vollständig eingetrocknet, so läßt es sich mit Ammoniak nicht mehr peptisieren. Glühen hebt die Peptisierbarkeit ganz auf.

Wir beobachten hier eine Erscheinung, die bei Kolloiden sehr häufig ist, daß sie nämlich eine Reihe irreversibler Zustandsänderungen beim Eintrocknen erleiden, die schließlich zu einer trockenen Masse führen, welche vollständig neue Eigenschaften aufweist. Die einfachste Erklärung dieser Erscheinung dürfte darin liegen, daß die Amikronen, je näher sie durch Eintrocknen aneinander rücken, sich um so fester anziehen und dadurch schließlich der Trennung durch Peptisationsmittel einen zuweilen unüberwindlichen Widerstand entgegensetzen.

130. Rückblick.

Die kolloide Zinnsäure wurde hier besonders ausführlich behandelt, um ein Beispiel dafür zu geben, was für bemerkenswerte Komplikationen eintreten, wenn zu den Einflüssen der Größe und Verteilung der Ultramikronen noch solche chemischer Art treten.

Als namhafter, dauernder Fortschritt auf diesem Gebiete ist die Feststellung anzusehen, daß sowohl Teilchengröße als auch Teilchenabstände das Verhalten einer Substanz weitgehend ändern können. Dieser Fortschritt allein würde aber keineswegs ausreichen, die große Mannigfaltigkeit der bei der Zinnsäure anzutreffenden Erscheinungen zu erklären, und es wäre

geradezu als Rückschritt zu betrachten, wollte man an Stelle der früher üblichen allein chemischen Auffassung eine allein kolloidchemische treten lassen. Nur die gleichmäßige Betrachtung der chemischen sowie der kolloidchemischen Seite des Problems kann eine wirkliche Ordnung in dieses verwickelte Gebiet bringen.

Bei kolloidem Gold liegen die Verhältnisse relativ einfach; hier sind chemische Reaktionen meist ausgeschlossen. Anders bei der Zinnsäure, die mit den zugesetzten Säuren und Alkalien in mannigfaltiger Weise reagiert.

Wir beobachten in der Tat, daß die nachweisbaren Zustandsänderungen in der Regel mit chemischen Änderungen eng verknüpft sind, die sich wenigstens an der Teilchenoberfläche abspielen und sofort oder mit der Zeit eintreten können. Es sind demnach um so verwickeltere Erscheinungen zu erwarten, je mehr Gelegenheit zu chemischen Änderungen vorhanden ist; und so erkennen wir auch, daß jene Systeme, die viel Elektrolyt enthalten, eine viel größere Veränderlichkeit aufweisen als solche, welche wenig Pepsitisationsmittel für ihre Bildung beanspruchen.

Bei der Säurepepsitisation der b-Zinnsäure, wo 4 bis 20 Mol HCl auf 1 Mol SnO_2 benötigt werden, treten viel größere Komplikationen auf als bei der Alkali-pepsitisation derselben Substanz, wo 0,01 bis 0,1 KOH auf 1 Mol Zinnsäure genügen, um beständige und wenig veränderliche Sole zu geben (Kap. 125 und 127).

Die Verhältnisse werden besonders verwickelt, die Reaktionen in überraschender Weise verändert, wenn durch chemische Einwirkung Schutzkolloide entstehen, die den ganzen Charakter der Systeme verändern. Der Einfluß dieser tritt besonders anschaulich bei der kolloiden Zinnsäure und bei analogen Körpern zutage sowie bei der eisenhaltigen Metazinnsäure, die in Kap. 80 der III. Auflage näher beschrieben ist.

131. *Cassiusscher Purpur*.

Der *Cassiussche Purpur* ist jener purpurfarbene oder braune Niederschlag, der durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Goldchloridlösungen entsteht. Die Rotfärbung, welche der Niederschlagsbildung vorausgeht, wird bekanntlich in der analytischen Chemie als äußerst empfindliche Reaktion auf Gold benützt.

Der erwähnte purpurfarbene Niederschlag wird in der Porzellanmalerei als vorzügliche rote Farbe verwendet; er ist von *Andreas Cassius* in Leyden im Jahre 1663 näher beschrieben worden und wegen seiner Wichtigkeit für die Porzellan- und Glasmalerei seitdem nach verschiedenen Verfahren hergestellt worden. Für Zwecke der Keramik werden gewöhnlich reichlich zinnhaltige Präparate angewendet.

Darstellung. Man kann den Goldpurpur herstellen durch Behandlung einer Legierung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure oder durch Fällen von Goldchloridlösungen mit Zinnchlorür, wobei man zweckmäßig in folgender Weise¹ verfährt:

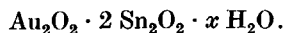
¹ *R. Zsigmondy*: Liebigs Annalen 301, 365 (1898) (nach dem Verfahren von *Goltier Besseyere*, Ann. chim. phys. 54, 40).

200 ccm Goldchloridlösung (mit 3 g Gold als AuCl_4H im Liter), 250 ccm Zinnchlorürlösung (mit 3 g Zinn als SnCl_2 im Liter) und einem ganz geringen Überschuß von Salzsäure werden in 4 l Wasser unter heftigem Durchschütteln vereinigt. Nach dreitägigem Stehen ist der Purpur als dunkelviolettrotes Pulver abgesetzt und die Flüssigkeit darüber klar und farblos; sie enthält weder Gold noch Zinn. Der Niederschlag wird bis zum Verschwinden der Chlorreaktion durch Dekantieren gewaschen, auf ein Saugfilter gebracht und nochmals mit Wasser gewaschen. Der so gewonnene Niederschlag wird in Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von wenig konzentriertem Ammoniak unter Aufkochen in Lösung gebracht. Man erhält eine vollkommen klare Lösung von *Cassiusschem* Purpur.

Obgleich schon früher von *Richter*, *Gay Lussac* u. a. Gründe dafür angeführt worden sind, daß der Purpur eine Mischung aus Gold und Zinnsäure darstellt, sind von anderen Forschern, insbesondere von *Berzelius*, Einwände gegen diese Auffassung erhoben worden.

Chemische
Natur des
Cassiusschen
Purpurs.

Berzelius stützte sich namentlich auf die Homogenität und die Ammoniak-Nach *Berzelius*. löslichkeit des *Cassiusschen* Purpurs. Ihm waren sehr wohl rotgefärbte Mischungen von Gold und Zinnsäure bekannt. Er hob aber hervor, daß die Farbe solcher Gemenge eine trüb ziegelrote sei, daß das Gold sich aus diesen Gemengen mit Königswasser leicht von der Zinnsäure trennen lasse, was beim *Cassiusschen* Purpur nicht zutrifft. Die Ammoniaklöslichkeit spricht für eine chemische Verbindung, denn wenn auch die Zinnsäure unter Umständen in Ammoniak löslich ist, so müßte das Gold, nach *Berzelius*, zurückbleiben, wenn es mit der Zinnsäure bloß gemengt wäre. *Berzelius* sah den Purpur als eine chemische Verbindung von Goldoxyduloxyd mit Zinnoxiduloxyd an und gab ihm nach seinen Analysen die folgende Formel:



Es ließe sich auch leicht eine Strukturformel aufstellen, welche dem Verhalten des *Cassiusschen* Purpurs zur Genüge Rechnung trüge. Nach dieser Auffassung beruht die Ammoniaklöslichkeit des Purpurs auf Salzbildung, ähnlich wie die der Carminsäure.

Gut bereitete Purpurlösungen stehen an Homogenität den krystalloiden Farbstofflösungen kaum nach. Auch das Verhalten des Purpurs gegen Quecksilber führt *Berzelius* zugunsten seiner Auffassung ins Treffen. Metallisches Gold wird bekanntlich sehr leicht von Quecksilber aufgelöst; der *Cassiussche* Purpur gibt bei der Behandlung mit diesem Metall kein Gold an dasselbe ab.

Die Elektrolyse der Purpurlösung hat die größte Ähnlichkeit mit der eines Komplexsalzes oder eines als Elektrolyt gelösten Farbstoffes wie Methylorange. Geradeso wie sich bei der Elektrolyse dieses Salzes die Dimethylamidoazobenzolsulfosäure in krystallinischer Form an der Anode abscheidet, so scheidet sich die „Purpursäure“¹ gallertig an der Anode ab.

Trotzdem müssen wir nach eingehendem Studium die *Berzelius'sche* Ansicht fallen lassen. Zunächst ist anzuführen, daß minimale Mengen von

¹ Ähnlich wie auch die Säure des Kongorots oder Benzopurpurins.

Ammoniak genügen, um große Mengen des Purpurs zu lösen (etwa 3 mg NH_3 auf 1 g Purpur, letzterer als wasserfrei gerechnet).

Purpur als Kolloidverbindung oder „Kolloides Gemenge“.

Man müßte, wenn diese geringe Menge Ammoniak zur Neutralisierung einer „Purpursäure“ ausreichen sollte, dieser ein ungewöhnlich großes Molekulargewicht zuschreiben. Bei der Elektrolyse wird die Pergamentmembran nicht durchdrungen, eine Eigenschaft, welche die Purpurlösung von den Lösungen gewöhnlicher Elektrolyte unterscheidet.

Die endgültige Entscheidung wurde durch die Synthese des *Cassiusschen* Purpurs aus seinen Bestandteilen getroffen: aus kolloidem Gold und kolloider Zinnsäure¹.

Synthese des Purpurs. Es gelingt leicht, durch Mischen von kolloidem Gold mit kolloider Zinnsäure und Fällen mit stark verdünnten Säuren einen purpurroten Niederschlag zu erzielen, der in seinen Eigenschaften mit dem *Cassiusschen* Purpur übereinstimmt. Wählt man Zinnsäure und Gold in solchen Verhältnissen, wie sie im *Cassiusschen* Purpur vorliegen, so erhält man Niederschläge, die die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen.

Verwendet man purpurrote Goldlösungen anstatt der hochroten, so ist die Farbe des Niederschlages dieselbe wie die des aus Zinnchlorid und Goldchlorid gewonnenen Purpurs. Der synthetische Purpur ist geradeso ammoniaklöslich wie der gewöhnliche (bei Anwendung von Goldlösung purpurner Farbnuance ist die Farbintensität der synthetischen Purpurlösung genau die gleiche wie die des gewöhnlichen Purpurs gleicher Konzentration).

Beweise dafür, daß das Gold im Purpur nicht chemisch gebunden ist. Daß der synthetische Purpur das Gold nicht chemisch gebunden enthält, geht schon ohne weiteres aus den bekannten Eigenschaften des elementaren Goldes hervor, dem keinerlei Neigung zukommt, chemische Verbindungen mit so indifferenten Substanzen, wie es die Zinnsäure ist, einzugehen. Ferner bleiben die Goldteilchen bei der Purpurbildung unverändert (trotz der fundamentalen Änderung ihrer Reaktionen), was durch ultramikroskopische Untersuchung bewiesen worden ist². Ein weiterer Beweis liegt darin, daß die Absorptionsspektren des gewöhnlichen und synthetischen Purpurs übereinstimmen.

Dieser Beweis, daß eine von hervorragenden Chemikern früher für eine chemische Verbindung gehaltene Substanz ein „kolloides Gemenge“ oder eine Kolloidverbindung darstellt, ist für die Auffassung zahlreicher anderer Kolloidsubstanzen von Wichtigkeit. Geradeso wie der Purpur sind auch viele andere Kolloidmischungen für chemische Verbindungen gehalten worden auf Grund ihres homogenen Aussehens oder ihrer besonderen Reaktionen, die geeignet waren, chemische Verbindungen vorzutäuschen³.

Auch für die Erklärung der Peptisation ist der *Cassiussche* Purpur wichtig geworden. Solange die *Berzeliussche* Auffassung des Purpurs nicht widerlegt

¹ R. Zsigmondy: Liebigs Annalen 301, 375 (1898).

² Verwendet man submikroskopisches Goldkolloid zur Herstellung des Purpurs, so zeigen sich die Submikronen nach der Fällung mit Salzsäure und Auflösung mit Ammoniak ebenso deutlich wie in der ursprünglichen Goldlösung.

³ Vgl. darüber R. Zsigmondy: Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 65 (1905).

war, konnte man annehmen, daß es sich bei der Auflösung desselben in Ammoniak um eine gewöhnliche Salzbildung einer chemischen Verbindung von saurem Charakter handle. Durch den Beweis aber, daß im Purpur ein inniges Gemisch von kolloidem Gold mit kolloider Zinnsäure vorliegt, ist diese Auffassung unhaltbar geworden. Man mußte sich nach einer umfassenderen Erklärung der Peptisationsvorgänge umsehen; dieselbe ist in Kap. 61 gegeben.

Der mit Alkali peptisierte Purpur wandert bei der Elektrolyse ebenso wie die Zinnsäure zur Anode, und Gold sowie auch Zinnsäure scheiden sich als Gallerte an dem Platinblech ab. Alkali hingegen wird an der Kathode frei. Gelegentlich wurde einmal folgende Beobachtung gemacht: Wurde eine Mischung von alkalipeptisiertem Purpur mit ebenso hergestellter Zinnsäure elektrolysiert, so schied sich zunächst der Purpur als rote Gallerte und dann die Zinnsäure als farblose Gallerte an der Anode aus.

Wie Gold und Zinnsäure im gewöhnlichen Purpur zusammenhängen, geht aus einer Arbeit von *Baumann*¹ hervor. Dieser stellte Purpur her, dessen Goldteilchen sehr klein sind, nach dem Verfahren S. 121 aus Goldchlorid und Zinnchlorür. Er peptisierte diesen Purpur mit verschiedenen Mengen von Kaliumhydroxyd. Ultramikroskopisch wurde festgestellt, daß diese Hydrosole polydispers sind, daß aber die Teilchen um so kleiner werden, je kleiner das Verhältnis Zinnsäure zu K_2O ist. Eine vorläufige Schätzung der Teilchengröße mit geeichten Membranfiltern führte bei Sol 50 zu einer Teilchengröße von ca. 270 $m\mu$, bei Sol 2 zu etwa 3 $m\mu$. Die anderen Hydrosole hatten dazwischenliegende Teilchengrößen. Man muß sich also die Teilchen eines Hydrosols als Polyone vorstellen, die aus sehr kleinen Mononen von Gold und Zinnsäure bestehen. Die Größe dieser Polyone kann geregelt werden, ebenso wie bei der Zinnsäure durch Änderung des Verhältnisses SnO_2 zu KOH ².

Einen Teil des von *Baumann* hergestellten Purpurs sandte ich an Herrn Prof. *Scherrer*, Zürich, mit der Bitte, denselben mit Hilfe von Röntgenstrahlen zu untersuchen. Die Untersuchung wurde von *A. Huber*³ ausgeführt. Es zeigte sich, daß sämtliche Interferenzlinien des Goldes und außerdem noch zwei schwächere Linien, die mit denjenigen von SnO_2 -Krystallen übereinstimmen, nachzuweisen waren. Aus dieser Untersuchung geht mit Sicherheit hervor, daß in dem aus Goldchlorid und Zinnchlorür hergestellten *Cassiusschen* Purpur das Gold in Form von Goldkryställchen und die Zinnsäure als solche vorhanden ist. Auf keinen Fall kann demnach der *Cassiussche* Purpur, da in ihm Kryställchen von Gold und von Zinnsäure nachgewiesen sind, als chemische Verbindung angesehen werden⁴.

¹ *Baumann*: Inaug.-Diss. Göttingen 1921.

² Stellt man aber synthetischen Purpur her mit größeren Goldteilchen und überschüssiger Zinnsäure, so kann man die Teilchen des Goldes bei genügendem Alkalizusatz größtenteils wieder voneinander trennen, und so die Teilchenzahl des Goldes auf nach der Peptisation annähernd wieder erhalten.

³ *A. Huber*: Physikal. Zeitschr. 25, 45 bis 47 (1924).

⁴ Bezüglich neuerer Hypothesen auf diesem Gebiete verweise ich auf die Monographie von *Zsigmondy* und *Thiessen*, Kap. 37, S. 214, Anm. 4.

132. Analoga des *Cassius*schen Purpurs.

Zu den näheren Verwandten des *Cassius*schen Purpurs könnten solche Kolloide gezählt werden, welche aus einem Metall und kolloider Zinnsäure bestehen, wie z. B. der sogenannte Silberpurpur.

Silbernitrat gibt mit einer Lösung von Stannionitrat eine blutrote Lösung, die allmählich braun wird und einen rotbraunen Niederschlag fallen läßt, welcher früher von *Ditte*¹ für ein Silberstannat gehalten worden ist. *L. Wöhler*² hat den Nachweis erbracht, daß hier ein Analogon des *Cassius*schen Purpurs vorliegt.

*Lottermoser*³ hat einen anderen Silberpurpur synthetisch gewonnen durch Mischen von kolloidem Silber mit kolloider Zinnsäure. Säuren fallen daraus einen schwarzvioletten Niederschlag, der sich in Alkali mit tiefbrauner Farbe löst. Man kann dasselbe Produkt auch durch Mischen von Silbernitrat mit Zinnchlorid bei Gegenwart von Ammoniumcitrat erhalten.

Ein Platinanalogon des *Cassius*schen Purpurs erhält man nach *L. Wöhler*⁴ durch Mischen von Zinnchlorid mit Platinchlorid.

Näheres darüber und über die eisenhaltige Metazinnsäure, die von *Lepez* und *Storch* untersucht wurden, siehe III. und IV. Auflage, Kap. 80.

c) Kolloide Titansäure, kolloides Zirkoniumoxyd und Thoriumoxyd.

Das Hydrosol der Titansäure kann nach dem Verfahren von *Graham*⁵ hergestellt werden durch Fällen von Titansalzen mit Ammoniak. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure peptisiert und die Lösung dialysiert.

Die übrigen Hydrosole lassen sich u. a. nach dem Verfahren von *Biltz*⁶ durch Dialyse der Nitrats herstellen, ein Verfahren, welches ganz allgemein anwendbar ist zur Darstellung von kolloiden Oxyden der drei- und vierwertigen Metalle. Die zweiwertigen unterliegen im allgemeinen zu wenig der Hydrolyse, als daß man aus ihnen auf diesem Wege Hydrosole gewinnen könnte.

Das Gel der Titansäure kann ebenso wie andere Oxydgele durch Fällen der Salzlösungen mit Reagenzien, welche zur Bildung von Oxyden oder Hydroxyden führen, hergestellt werden. Besonderes Interesse bietet die Mitteilung von *J. Böhm*⁷, nach welcher kalt gefällte und kalt gewaschene Titansäure beim Erhitzen verglimmt, dagegen die heiß gefällte nicht; ebensowenig die aus Titanetrachloridlösung durch langsame Hydrolyse gebildete. Derartiges Verglimmen mancher getrockneter Hydrogele ist schon von *Berzelius* be-

¹ *A. Ditte*: Annales de Chim. et de Phys. [5] **27**, 145 bis 182 (1882); J. B. **1882**, 343, 1301.

² *L. Wöhler*: Koll.-Zeitschr. **7**, 248 (1910).

³ *A. Lottermoser*: Anorganische Kolloide. Stuttgart 1901, S. 53.

⁴ *L. Wöhler*: Koll.-Zeitschr. **2**, Suppl. 1, S. III (1907); **7**, 243 bis 249 (1910).

⁵ *Th. Graham*: Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 77 (1865).

⁶ *W. Biltz*: Ber. **35**, 4431 bis 4438 (1902).

⁷ *J. Böhm*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **149**, 217 (1925).

schrieben worden, und zwar bei den Oxyden Cr, Fe, Mo, Ti, Zr, Ta; es ist seither vielfach beobachtet und von einigen Autoren näher untersucht worden. Verglimmen zeigt sich auch bei Antimonaten und bei einigen Gläsern¹.

Böhm hat nun diese verglimmenden Oxyde näher untersucht und zwar mit Röntgenstrahlen nach der *Debye-Scherrerschen* Methode und konnte feststellen, daß verglimmende Oxyde (die also beim allmählichen Erhitzen ein plötzliches Verglühen zeigen) stets amorph, und daß die nicht verglimmenden Oxyde krystallin sind. Beim Verglühen verwandelt sich also das amorphe Titanoxyd in krystallines, und das Gleiche gilt auch von den übrigen Oxyden, welche dieselbe Erscheinung zeigen. Es ist zurückzuführen auf die bei schneller Krystallisation in mäßig hohen Temperaturen sich entwickelnde Krystallisationswärme.

133. Kolloides Zirkoniumoxyd. (III. Aufl. Kap. 81.)

Kolloides Zirkoniumoxyd kann, wie erwähnt, durch Dialyse der Nitratlösung erhalten werden. Man dialysiert eine etwa 17 Proz. Nitrat enthaltende Lösung 5 Tage lang und erhält ein Hydrosol, dessen Teilchen positiv geladen sind. Mit Gold z. B. erhält man in geeigneten Mengenverhältnissen rote Niederschläge, Analoga des *Cassiuschen* Purpurs. Die Lösung übt nach *Biltz*² beträchtliche Schutzwirkung aus. Die Schutzzahl des Zirkoniumoxyds beträgt nach *Biltz*² und *Behre*³ 0,05, wenn man Salzsäure als fällenden Elektrolyt verwendet.

Hydrosol aus Zirkoniumoxychlorid. Das Zirkoniumoxychlorid unterliegt, wie *Ruer*⁴ festgestellt hat, der Hydrolyse, die durch Erwärmen beschleunigt werden kann. Die Dialyse derartiger veränderter Lösungen führt zum Hydrosol von Zirkoniumoxyd. Eine weitere Veränderung erleidet die Lösung des erwähnten Salzes oder des Hydrosols durch teilweise Bildung von Metazirkonsäure. Mit diesen Veränderungen gehen gewisse Änderungen der Reaktion des Zirkoniumoxychlorids Hand in Hand.

Sowohl das Oxychlorid als auch das Nitrat geben mit Oxalsäure Niederschläge, die im Überschuß des Fällungsmittels löslich sind. Diese Reaktion tritt nicht ein bei Zirkoniumsulfat oder bei Gegenwart von Sulfaten. (Bildung von Komplexsalzen, z. B. $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]\text{K}_2$, in welchem das Zirkonium im Anion vorhanden ist.) Infolge der erwähnten Hydrolyse zeigt die gealterte Lösung des Zirkoniumchlorids ein anderes Verhalten: die Gegenwart von Natriumsulfat vermag nun die Oxalsäurereaktion nicht mehr zu verdecken; ist die Lösung durch Kochen noch weiter verändert, dann geben sogar Natrium- und Ammoniumsulfat dicke Niederschläge, die im Überschuß des Sulfats löslich sind, während frisch bereitete Lösungen mit Natriumsulfat keine sichtbare Reaktion zeigen. Auf diese Veränderungen sind widersprechende Angaben über das Verhalten von Zirkoniumoxychloridlösungen zurückzuführen.

¹ *Tammann*: Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 532 (1904) und *Gürtler*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 268 (1904).

² *W. Biltz*: Ber. **35**, 4431 bis 4438 (1902).

³ *P. Behre*: Inaug.-Diss. Göttingen 1908.

⁴ *R. Ruer*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 282 bis 303 (1905).

Kolloide Metazirkonsäure. Durch Kochen verwandelt sich das Hydrosol der Zirkonsäure in das der Metazirkonsäure. Zur Herstellung der Metasäure kann man von „Metazirkoniumchlorid“ ausgehen, das durch wiederholtes Eindampfen von Zirkoniumoxychlorid erhalten wird. Man dialysiert die wässrige Lösung und erhält eine milchige Flüssigkeit, die nicht nur äußerlich, sondern auch in ihren Reaktionen eine große Ähnlichkeit mit der Metazinnsäure besitzt.

Konzentrierte Salzsäure z. B. gibt einen Niederschlag, der in Wasser wieder löslich ist. Durch Schwefelsäure wird das Hydrosol vollständig gefällt. Der Niederschlag ist unlöslich im Überschuß. Alkalichloride geben erst in größerer Menge einen Niederschlag, löslich in reinem Wasser. Der durch Natriumsulfat erzeugte Niederschlag ist unlöslich sowohl in reinem Wasser als auch im Überschuß des Fällungsmittels.

Die Trockenrückstände dieses Hydrosols sind opak und erscheinen amorph zum Unterschied vom durchsichtigen Trockenrückstand der gewöhnlichen Zirkonsäure.

Das Hydrogel der Metazirkonsäure wird erhalten durch Füllen von Metachlorid mit Ammoniak. Es ist weniger voluminös als das Gel des gewöhnlichen Zirkonoxys und verhält sich beim Erhitzen anders als dieses. Das gewöhnliche Oxyd erglüht beim Erwärmen, das Metaoxyd dagegen nicht. Die Wärmetönung bei der Umwandlung des gewöhnlichen Oxyds in das stabilere beträgt 9,2 cal pro Gramm ZrO_2 (Ruer, l. c.).

Das beim Verglühen entstehende Oxyd (vgl. S. 124) ist nach Böhm kubisch kristallisiert (CaF_2 -Typ).

134. Kolloides Thoriumoxyd.

Kolloides Thoriumoxyd wird nach Biltz¹ durch Dialyse der Nitratlösung gewonnen als völlig klares Hydrosol von neutraler Reaktion, das noch Spuren von Nitration enthält.

Nach dem Eintrocknen hinterbleibt eine gummiartige, glänzende Masse, die in Wasser nicht mehr löslich ist. Das Hydrosol ist gegen Elektrolyte sehr beständig, wird von normaler Kochsalzlösung, verdünnter Schwefelsäure usw. nicht gefällt, wohl aber von 30proz. Ammoniumsulfat, konzentrierter Kochsalzlösung usw.

Szillard² erhielt ein beständiges Hydrosol des Thoriumoxyds durch Peptisation von reinstem ausgewaschenen Thoriumhydrat mit Nitrat, A. Müller³ ein reversibles Kolloid durch Peptisation des Gels des Thoriumhydroxyds mit Salzsäure bei Siedehitze. Das gut gewaschene Hydrogel wird in kochendem Wasser aufgeschlämmt und unter Umrühren mit $\frac{n}{20}$ HCl peptisiert. Beim Eintrocknen dieses Hydrosols erhält man einen gummiartigen Rückstand, der in Wasser aufquillt und zu einer zähen Flüssigkeit sich auflöst. Dieses „mineralische Gummi“ trocknet auf Papier zu einer glänzenden Schicht

¹ l. c. siehe S. 263.

² B. Szillard: Journ. de chim. phys. 5, 488 bis 494 (1907).

³ A. Müller: Koll. Zeitschr. 2, Suppl. I, S. VI bis VIII (1907).

ein, und man kann vermittels dieser Flüssigkeit Papierstreifen aufeinanderkleben, ähnlich wie mit Gummi arabicum.

Das zuletzt erwähnte Thoriumoxydhydrosol verhält sich also wie ein Halbkolloid, und die erwähnten Eigenschaften dürften darauf zurückzuführen sein, daß bei Müllers Verfahren relativ viel Salzsäure zur Peptisation verwendet wird und der Überschuß der gebildeten Elektrolyte durch Dialyse nicht entfernt wird, so daß noch reichlich Oxychloride vorhanden sein dürften. Wie alle positiven Kolloide fällt auch dieses Hydrosol kolloides Gold und andere negativ geladenen Kolloide.

Metathoroxyd.

Geglühtes Thoriumoxyd ist bekanntlich sehr widerstandsfähig gegen Säuren; eine Ausnahme macht das durch vorsichtiges Glühen aus dem Oxalat gewonnene Oxyd; dieses, ein sehr lockeres Pulver, läßt sich ganz ähnlich wie Metazinnsäure mit Chlorwasserstoff und anderen Säuren peptisieren; das gewöhnlich etwas getrübt Hydrosol ist aber im Gegensatz zu dem der b-Zinnsäure recht beständig und gibt beim Eindampfen einen Trockenrückstand, der sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löst. Derselbe ist von Bahr¹, Cleve² u. a. näher untersucht worden. Der Trockenrückstand enthält etwas Wasser und geringe Mengen Chlor.

Eine weitere Untersuchung dieses interessanten Kolloids rührt von Kohlschütter und Frey³ her, aus der Verfasser folgendes entnimmt:

Das Glühen des Oxalats soll zwischen 500 bis 600° erfolgen; bei höheren Temperaturen, z. B. über 800° C, erhält man ein „totgebranntes“ Produkt. Die Peptisation soll am frisch geglühten Präparat durchgeführt werden, längeres Liegen an der Luft stört infolge der Aufnahme von Wasser und Kohlensäure. Zur vollständigen Peptisation des frisch geglühten Oxyds genügt ein Molarverhältnis 1 HCl : 10 ThO₂; die Salzsäure darf aber nicht zu verdünnt angewendet werden (über $\frac{1}{100}$ n).

Darstellung aus Oxalat.

Das durch Peptisation von Thoriumoxyd erhaltene Hydrosol verhält sich zu den nach Müllers Verfahren gewonnenen ähnlich wie die salzsäurehaltigen Sole von b- zu denjenigen der a-Zinnsäure. Jene sind häufig milchig getrübt, durch Elektrolyte leicht fällbar, diese vollkommen klar und elektrolytbeständiger. Kohlschütter und Frey verglichen zwei Hydrosole annähernd gleichen Gehalts an Thoriumoxyd und Salzsäure.

Was das aus Thoriumoxalat durch Glühen gewonnene Oxyd besonders interessant macht, ist seine Peptisierbarkeit. Gewöhnlich genügt das Eintrocknen eines irreversiblen Gels, um die Peptisierbarkeit vollständig aufzuheben, und Glühen macht die Oxyde in der Regel sogar gegen chemischen Angriff sehr widerstandsfähig. Bei Thoriumoxyd (aus Oxalat) liegt aber ein geglühtes Produkt eines sonst kaum angreifbaren Oxyds vor, das sich leicht mit verdünnter Salzsäure peptisieren läßt. Als Ursache dieses eigentümlichen

¹ Bahr: Ann. 132, 227 (1864).

² Cleve: Bull. Soc. Chim. (2) 21, 115 (1914).

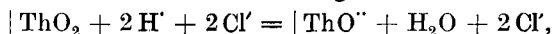
³ V. Kohlschütter und A. Frey: Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 145 (1916).

Verhaltens ist die bereits vorgebildete weitgehende Zerteilung des Oxyds und der geringe Zusammenhalt seiner Ultramikronen anzusehen, beides darauf zurückzuführen, daß das äußerst schwer schmelzbare Oxyd sich direkt aus dem Oxalat unter Gasentwicklung bildet, und zwar ohne Entstehung sinternder Zwischenprodukte.

Es bedarf dann nur mehr eines geringfügigen chemischen Angriffs der Oberfläche und elektrischer Aufladung der Teilchen, um einen Zerfall des Oxyds zu einem Hydrosol herbeizuführen.

Daß das „Anätzen“ (die Verkleinerung des Kornes) nicht wesentlich ist, sondern die Aufladung und Ionisation der Oberflächenmoleküle als wesentlich in Betracht kommen, folgert *Kohlschütter* u. a. aus dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Salzsäure. Die erste Säure löst viel mehr Thoriumoxyd, peptisiert aber trotzdem schlechter als die letzte, die nur wenig Oxyd in krystalloide Lösung überführt. Würde die Verkleinerung der Teilchen durch den Lösungsvorgang das Wesentliche sein, so müßte die Schwefelsäure besser peptisieren als die Salzsäure.

Die Aufladung der Teilchen bei der Peptisation kann nach den in früheren Kapiteln gebrachten Formeln etwa so dargestellt werden:



wobei $|\text{ThO}_2$ ein Molekül Thoriumoxyd an der Oberfläche der Ultramikronen darstellt, das durch Einwirkung der Salzsäure in ein an der Oberfläche haftendes Ion¹ $|\text{ThO}^+$ übergeführt wird.

135. Peptide. (III. Aufl. Kap. 83.)

Es ist seit *Graham* bekannt, daß eine gewisse Analogie zwischen Peptonbildung aus Eiweiß und der anorganischen Peptisation besteht. *Szillard*² hat versucht, diese Analogie zu erweitern.

Koaguliertes Eiweiß, durch Pepsin verdaut, wird in Peptone und Albumosen verwandelt, die einen größeren Grad von Homogenität besitzen, als das gewöhnliche Eiweiß; ebenso lassen sich die Hydrogele verschiedener anorganischer Kolloide mit Salzsäure oder Alkali peptisieren, aber auch mit Schwermetallsalzen, worauf z. B. *Grahams* Darstellung des Eisenoxydhydrosols beruht.

Szillard zeigt nun, daß die Peptisation mit Schwermetallsalzen eine ganz allgemeine ist, daß man eine ganze Reihe neuer gemischter („heterogener“) Kolloide herstellen kann, indem man das Hydrogel des einen Metalloxyds durch Salze eines anderen mehrwertigen peptisiert. Die erhaltenen Hydrosole bezeichnet *Szillard* als Peptide.

Als Beispiele für zahlreiche andere seien erwähnt:

1. das Uranylhydrat-Thorium-Peptoid,
2. das Thoriumhydrat-Uranyl-Peptoid.

Das erste erhält man durch Peptisation von Uranylhydrat mit Thoriumnitrat; letztes, indem man Thoriumhydrat mit Uranylnitrat peptisiert. Das erste Hydrosol ist schwach

¹ Des Oxychlorids ThOCl_2 .

² *B. Szillard: Journ. de chim. phys.* 5, 495, 636 bis 646 (1907).

gelblichgrün, das letzte dunkel rotgelb gefärbt. Bezüglich ihrer Darstellung ist zu erwähnen, daß man die betreffenden Oxydhydrate resp. Hydrogele sehr gut auswaschen muß, wobei sie sich zu einer feinen Suspension aufschlämmen. Dann wird die Lösung des Nitrats zum Kochen erhitzt und allmählich die Suspension des Hydrogels zugefügt.

Über den Vorgang selbst kann man sich etwa folgende Vorstellung machen: Die ersten Partien des Hydrogels werden entweder durch das Kation des Salzes peptisiert oder vom Nitrat unter Bildung basischer Salze aufgelöst. Diese vereinigen sich mit weiter zugesetztem Oxyd zu „Adsorptionsverbindungen“, die Anionen abspalten und sich selbst dabei positiv laden. Daß dabei verschiedene Produkte gebildet werden, erkennt man an der verschiedenen Färbung der entstehenden Hydrosole.

d) Kolloides Eisenoxyd.

Beim kolloiden Eisenoxyd ist die chemische Mannigfaltigkeit neben der strukturellen und physikalischen beachtenswert und auch zur Zeit genügend aufgeklärt, um darauf eingehen zu können.

Wir sind heute in der Lage, die Einflüsse der einzelnen Faktoren und ihr Zusammenwirken näher beleuchten zu können, während man sich früher mit Hypothesen oder mit Versuchsergebnissen, die noch nicht beweiskräftig waren, zufrieden geben mußte. So wurden die Hydrogele des Eisenoxyds früher als Hydrate verschiedener Zusammensetzung, später, nachdem *van Bemmelen* die Unzuverlässigkeit der älteren Methoden erwiesen hatte, meist als Oxyde mit Absorptionswasser erklärt; die Hydrosole wurden je nach der Einstellung der verschiedenen Autoren entweder als kolloide Lösungen von Oxyd, Oxydhydraten oder auch von basischen Salzen angesehen.

Daß diese Hydrosole salzbildende Agentien als für ihre Beständigkeit meist notwendige Bestandteile (Peptisationsmittel) enthalten (*Grahams* Eisenoxydsole z. B. Chlorverbindungen) und sich dadurch in der chemischen Gesamtzusammensetzung von den viel reineren Gelen unterscheiden, wurde frühzeitig erkannt; aber häufig wurde die Anwesenheit derartiger Körper als beweisend für die chemische Verschiedenheit der im Sol und Gel vorhandenen Eisenverbindungen angesehen, was zu der in dieser Allgemeinheit unzutreffenden Auffassung führte, das Kolloidgelöste sei gar nicht Eisenoxyd oder ein Hydrat desselben, sondern ein basisches Salz. Heute wissen wir, daß die Anwesenheit des betreffenden Peptisationsmittels allgemein für die Beständigkeit irreversibler Hydrosole von Oxyden erforderlich ist. Aber seine Wirkung kann auf Reaktionen mit der Oberfläche der Monone (Primärteilchen, Kap. 17) zurückgeführt werden, während es in vielen Fällen zweifellos ist, daß diese selbst in ihrem Kern die gleiche Zusammensetzung haben, wie die Teilchen des Gels, aus welchem sie entstanden sind. Im allgemeinen wird man also bei peptisierten kolloiden Oxyden chemische Reaktionen des Peptisationsmittels mit der Oberfläche der Monone annehmen (Kap. 30a III).

Beim Eisenoxydhydrosol, das sich bequem ultrafiltrieren läßt, ist es möglich, die intermizellare Flüssigkeit von dem Kolloidgelösten zu trennen und gesondert zu untersuchen. Dies hat zu mancherlei Aufklärungen geführt.

Ein Teil des Peptisationsmittels (z. B. Chlor, aus HCl oder FeCl_3) bleibt aber stets bei den Ultramikronen und kann selbst durch langdauernde Dia-

lyse nicht entfernt werden und ist, wie oben erwähnt, hauptsächlich an die Oberfläche der Primärteilchen gebunden. Man kann auch annehmen, daß der peptisierende Elektrolyt einen Teil der Oxydteilchen oder Hydratteilchen des Gels vollständig in neue chemische Verbindungen (z. B. in basische Salze) überführt hat, und daß diese neben den unveränderten Oxyd- resp. Hydratteilchen in dem Sol enthalten sind (Kap. 36 Fall C). Falls das Hydrosol Polyone enthält, so können dieselben aus Protonen von zweierlei oder mehrfacher Art zusammengesetzt sein; neuere Untersuchungen scheinen dafür zu sprechen.

136. Zusammensetzung der Primärteilchen im kolloiden Eisenoxyd.

Über die Zusammensetzung der Monone (Protone, Primärteilchen, Kap. 17) im kolloiden Eisenoxyd läßt sich dank der ausgezeichneten Methode von *Debye-Scherrer* schon Bestimmteres aussagen, wenn wir darüber auch noch nicht so genau unterrichtet sind wie über die Primärteilchen des kolloiden Goldes und des *Cassius*schen Purpurs. Auf Grund der Untersuchungen von *J. Böhm*¹ in *Habers*² Institut sind mit der genannten Methode unsere Kenntnisse über die Oxyde und Oxydhydrate des Eisens und des Aluminiums (s. Kap. 142) bedeutend erweitert worden. Danach kommen zwei krystallographisch verschiedene Reihen von Hydraten und Oxyden des Eisens in Betracht, von denen auch Repräsentanten im Mineralreich zu finden sind.

γ -Reihe		α -Reihe
fehlt	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	fehlt
Rubinglimmer	FeO_2H	Goethit
γ -Eisenoxyd	Fe_2O_3	Eisenglanz

Daneben existieren noch braune, amorphe Hydroxyde, die sowohl im Gel als auch im Sol enthalten sein können und deren genaue Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Diese amorphen Teilchen gehen unter Wasser allmählich in krystalline Hydrate oder Oxyde über. Bei raschem Erhitzen verwandeln sich die amorphen Hydrate zunächst in amorphes Oxyd, das bei höherer Temperatur unter Erglimmen gut krystallisiert. Bei gewöhnlicher Temperatur (aus Hydrosolen) bilden sich aus ihnen nach langer Zeit submikroskopische Goethitkrystalle.

Die gefällten schwarzbraunen Hydroxyde (die auch amorphes Oxyd enthalten können) verändern sich beim Erhitzen unter Wasser oder Salzlösung in zugeschmolzenen Glas- oder Quarzröhrchen auf 100° C wie folgt: Die Farbe geht von schwarzbraun über in braun, hellbraun, rot, hellrot, violettrot und schwarzviolett. Beim Übergang von braun zu rot treten die Oxydringe im *Debye-Scherrer*-Diagramm deutlicher auf. Wir haben hier einen direkten Übergang von Hydrat (oder amorphem Oxyd) zu wasserfreiem, krystallisiertem Eisenoxyd (Eisenglanz) unter Wasser.

Versuche thermischer Entwässerung von *Simon* und *Schmidt*³ führten auch zu demselben Ergebnis: Übergang von Gel in Oxyd ohne merkliche Hydratbildung.

¹ *Böhm* und *Niclassen*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **132** (1923) und *Böhm*: ibid. **149**, 203 bis 216 (1925).

² *Haber*: Naturwiss. Jahrg. 13, Heft 49/50, S. 107 bis 112 (1925).

³ *Zsigmondy*-Festschrift der Koll.-Zeitschr. 1925.

In einem 20 Jahre alten Eisenoxydhydrosol von *Freundlich* fand *Böhm* zwei verschiedene Arten submikroskopischer Kryställchen, die schon von *Cotton* und *Mouton*¹ aufgefunden und durch ihr optisches Verhalten als verschieden charakterisiert waren, nämlich, die oberen hellbraunen Teilchen (wohl den negativ doppelbrechenden von *Cotton* und *Mouton* entsprechend), welche er für ein basisches Chlorid hält und der positiv doppelbrechende Anteil am Boden des Gefäßes (metallglänzend), der das Kristallgitter des Goethits aufweist. Alle die erwähnten Teilchenarten können im kolloiden Eisenoxyd vorhanden sein, und je nach ihrer Größe und relativen Menge und Art der Zusammenlagerung zu Polyonen werden sie die Eigenschaften der Sole und Gele in verschiedenem Maße modifizieren. Wir werden darauf zurückkommen. Hier sei nur erwähnt, daß diese Monone auch in den Polyonen schon gemischt enthalten sein können (Kap. 65, S. 192), und daß es als ein glücklicher Zufall zu betrachten oder der Geschicklichkeit des Experimentators zu danken ist, wenn diese so einheitlich zusammengesetzt sind, daß ihre Monone aus einer bestimmten chemischen Verbindung bestehen.

Im Falle, daß die Sekundärteilchen tatsächlich aus Mononen verschiedener Hydrate und Oxyde bestehen, was in der Regel der Fall sein dürfte, würde das kolloide Eisenoxyd ein Analogon des *Cassius*schen Purpurs sein, dessen Sekundärteilchen Monone enthalten, die aus verschiedenen chemischen Verbindungen bestehen (s. Kap. 137).

137. Die Mizelle der Eisenoxydhydrosol.

Über diese ist schon einiges mitgeteilt [Kap. 61e (S. 185), Kap. 65 (S. 192)]. Hier sei zur Ergänzung nur folgendes erwähnt: Die Mizellen können aus Mononen oder Polyonen bestehen, die z. B. durch Sorption von Ionen aufgeladen sind und bei welchen die entgegengesetzt geladenen Ionen in der Flüssigkeit den Ionenschwarm der Doppelschicht bilden.

Da Eisenoxyd und seine Hydrate, namentlich die amorphen, recht reaktionsfähig sind, wird man immer die Annahme machen können, daß die Oberfläche der Monone oder eines Teiles derselben mit dem Peptisationsmittel (Schwermetallchloride, HCl usw.) in chemische Reaktion tritt (vgl. Kap. 36, Fall A_β, B und C). Ebenso kann Aufladung durch Ionenadsorption erfolgen.

Da bekanntlich das Eisenoxydhydrat in manchen Fällen unter Bildung von negativ geladenen Komplexionen, z. B. mit Zucker und KOH, reagiert, so können auch diese aufladend wirken; in solchen Fällen ist das Mizellion negativ aufgeladen. Unter diesen Gesichtspunkten ist die große Mannigfaltigkeit der Eisenoxydhydrosol verständlich; zu berücksichtigen ist auch weitgehend die durch Ultrafiltration und Ultramikroskopie gefundene Erkenntnis der Strukturen, die nicht mehr ignoriert werden darf.

¹ *Cotton* und *Mouton*: *Annal. de Chim. et de Phys.*, 8. série, t. XI (Juni 1907), S. 174. Vgl. auch *Zocher*: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **147**, 91 (1925).

Daß stets Chlorionen in dem durch Peptisation mit Chloriden erhaltenen Eisenoxydsolen enthalten sind, ist aus der Theorie der Peptisation ohne weiteres ersichtlich; ebenso, daß durch weitere Dialyse dieses Cl' allmählich durch OH' ersetzt wird, was infolge der Bildung nicht dissoziierter Hydrate an

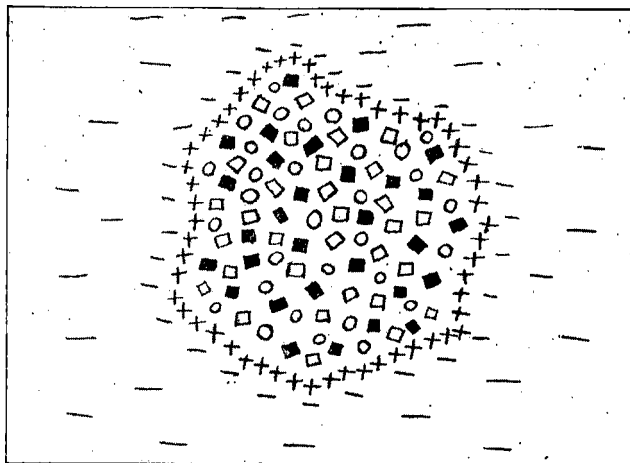


Fig. 50.

- Fe_2O_3 .
- FeOOH (oder ein kristallisiertes Oxychlorid).
- Amorphes Oxyd oder Hydrat.
- + Aufladende Ionen.
- Ionen des das Teilchen umgebenden Ionenschwarms.

lyte ist aber längst bekannt und eingehendst berücksichtigt (vgl. Kap. 61e), bei Eisenoxyd zuerst von *Duclaux* (Kap. 139).

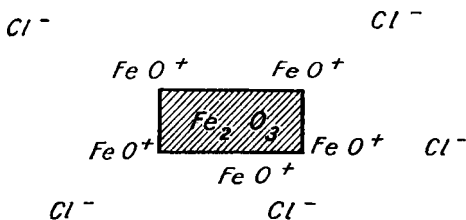


Fig. 51.

konstruieren. Es kann aber auch nur eine einzelne Teilchenart vorhanden sein. Im Innern derartiger Mizellen muß man sich stets gleichfalls Ionen des peptisierenden Elektrolyten vorstellen, über deren Dissoziation¹ wir keine quantitativen Vorstellungen haben.

der Teilchenoberfläche zur Niederschlagsbildung führt, wie auch gegenseitige Fällung usw. (Kap. 66 [3]).

Neuerdings haben *Thomas* und dessen Mitarbeiter (V. Aufl. I. S. 196) besonderes Gewicht auf die Betrachtung der Peptisationsmittel gelegt und glauben mit der Einführung des „Solution link“ einen neuen Begriff aufgefunden zu haben; die Wirkung der peptisierenden Elektro-

Über die Zusammensetzung der Mizelle können wir uns nach Obigem für den Fall, daß Polyone vorliegen, folgendes Bild machen (vgl. Fig. 50).

Man kann noch mehr Teilchenarten in den Polyonen annehmen, um einen ganz allgemeinen Fall zu

¹ Es sei bemerkt, daß hier der Begriff der „Dissoziation“ im Sinne der klassischen Ionentheorie gebraucht ist. Demnach ist also unter Dissoziation hier das Vorhandensein freier Ionen verstanden.

Einfachere Fälle sind die folgenden: a) Das Polyon besteht nur aus einer Primärteilchenart mit sorbierten aufladenden Elektrolyten. b) Statt der Polyone treten nur krystalline Monone auf, in kolloiden Lösungen z. B. durch basisches Salz aufgeladen¹ (vgl. Fig. 51).

138. Darstellung und Reaktionen des kolloiden Eisenoxys.

(III. Aufl. Kap. 84.)

Das kolloide Eisenoxyd mit positiven Teilchen wird nach *Graham*² durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Eisenchloridlösungen und Dialyse erhalten. Auch aus verdünnten Lösungen von Eisenchlorid kann man nach *Krecke*³ Ferrioxhydhydrosol durch Dialyse erhalten oder nach *Biltz*⁴ durch Dialyse des Nitrats.

Zu einem kolloiden Eisenoxyd von anderen Eigenschaften gelangt man nach *Péan de St. Gilles*⁵ durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Ferriacetat. Lösungen dieser Art bezeichnet *Graham* als Lösungen von kolloidem Metaeisenoxyd.

Das *Grahamsche* kolloide Eisenoxyd besitzt eine tiefbraune Färbung, ist von Krystalloiden weitgehend befreit, enthält aber immer noch eine kleine Menge Chlor, die sich nicht vollständig entfernen läßt, ohne daß Koagulation eintritt. Es wird durch die meisten Elektrolyte vollständig gefällt; verdünnte Säuren machen aber das gewöhnliche Hydrosol beständiger.

Ähnliche Eigenschaften wie das *Grahamsche* besitzt das käufliche 5proz. Hydrosol, das zu pharmazeutischen Zwecken Verwertung findet. Die Firma *Merck* in Darmstadt bringt sogar 10proz. kolloides Eisenoxyd in den Handel, das aber relativ noch mehr Chlor enthält als das 5proz. des Apothekerverbandes und infolgedessen kleinere Teilchen besitzt.

Ganz andere Eigenschaften zeigt, wie erwähnt, das Hydrosol von *Péan de St. Gilles*; die braunrote Färbung des Ferriacetats geht allmählich beim Kochen in Ziegelrot über. Dabei verschwindet der zusammenziehende Geschmack des Acetats und macht dem der Essigsäure Platz (Bildung von krystallinem Fe_2O_3 , Kap. 136).

Ultramikroskopisch unterscheiden sich die Hydrosole dadurch, daß das *Grahamsche* die feineren Teilchen enthält. Im käuflichen Hydrosol bemerkt man im Spaltultramikroskop neben Einzelteilchen einen homogenen Lichtkegel, der bei weiterem Verdünnen bläulich wird und schließlich verschwindet,

¹ *Wo. Pauli* nimmt einen Fall, der dem unter b) betrachteten Verhältnissen sehr ähnlich ist, als allgemeingültig für weitgehend dialysierte Eisenoxydhydrosole an [vgl. Zeitschr. f. physikal. Chemie **121**, 167 (1926)]. Das bislang vorhandene experimentelle Material reicht jedoch zur Zeit keineswegs dazu aus, diese Verallgemeinerung zu begründen.

² *Th. Graham*: Phil. Transact. **1861**, 183; Liebigs Annalen **121**, 45 (1862).

³ *F. Krecke*: Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 286 bis 306 (1871).

⁴ *W. Biltz*: Ber. **35**, 4431 bis 4438 (1902).

⁵ *Péan de St. Gilles*: Compt. rend. **40**, 568 bis 571, 1243 bis 1247 (1855).

ohne auflösbar zu sein. Ein Hydrosol aus Acetat gab einen viel intensiveren Lichtkegel, enthielt also größere Teilchen.

Die genannten Arten des Eisenoxyds sind nach *Coehn*¹ positiv geladen; *Fischer*² hat ein negatives kolloides Eisenoxyd hergestellt.

Reaktionen des kolloiden Eisenoxyds.

Das aus Acetat gewonnene kolloide Eisenoxyd ist im durchfallenden Licht klar, im auffallenden Licht stark getrübt. Schwefelsäure oder ihre Salze koagulieren es sofort; der Niederschlag ist in konzentrierten Säuren unlöslich³, im Gegensatz zu dem Niederschlag des *Grahamschen* kolloiden Eisenoxyd-hydrosols, das wohl noch hauptsächlich braunes amorphes Oxyd oder Hydrat enthält.

Eingießen des Hydrosols in konzentrierte Salzsäure oder Salpetersäure gibt einen Niederschlag, der in Wasser wieder löslich ist. Man findet hier mehrere Analogien mit den Reaktionen der Metazinnsäure⁴, und die Bezeichnung Metaeisenoxyd ist daher berechtigt.

Das *Grahamsche* Eisenoxyd unterscheidet sich vom Metaeisenoxyd durch geringere Fällbarkeit und durch leichtere Löslichkeit des gefällten Oxyds in Säuren. Das käufliche steht betreffs seiner Reaktionen zwischen den beiden genannten Kolloiden. So wird es durch mäßig konzentrierte Salzsäure vollständig gefällt; der Niederschlag löst sich aber allmählich nach dem Absetzen in der überstehenden Säure zu Chlorid. Dieses Kolloid steht also zu dem *Grahamschen* und dem Metaeisenoxyd in einem ähnlichen Verhältnis wie das kolloide Zinnoxid nach des Verfassers Verfahren zu der a- und b-Zinnsäure⁴. Beim Eisenoxyd ist die Verschiedenheit der Reaktionen auf die verschiedene Zusammensetzung der Teilchen zurückzuführen. *Grahams* Oxyd enthielt mehr reaktionsfähiges amorphes Oxyd (oder dessen Hydrate bzw. basischen Salze) als das käufliche Präparat des kolloiden Metaoxydsols; dieses enthält in seinen besten Repräsentanten wohl nur krystalline Monone.

Im Anschluß daran kann an eine Bemerkung *Grahams*⁵ erinnert werden, nach welcher die Reaktionen der Kolloide meist träge verlaufen. Wie man sieht, vollzieht sich die Kolloidreaktion, in diesem Fall also die Koagulation durch Säuren, zuweilen sehr rasch, langsam dagegen die eigentliche chemische Reaktion, also die Bildung von Eisenchlorid aus dem gefällten Oxyd. So kommt es, daß ein Lösungsmittel für Eisenoxyd dieses zunächst aus seiner kolloiden Lösung zu fällen vermag und daß die Fällung vollendet ist, lange bevor seine lösende Wirkung merklich zur Geltung kommt.

Andere Reaktionen des Eisenoxyds. Schon der Geschmack des Hydrosols deutet darauf hin, daß in der Lösung freie Ferriionen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Der eigenartige Geschmack der letzteren

¹ *A. Coehn*: Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 63 bis 67 (1897/98).

² *H. W. Fischer* und *E. Kunitzky*: Biochem. Zeitschr. **27**, 311 bis 325 (1910).

³ Da er wohl aus schwerlöslichem krystallinen Eisenoxyd oder Goethit besteht.

⁴ Vgl. Kap. 122, Isomeren der Zinnsäure.

⁵ *Th. Graham*: Liebigs Annalen **121**, 70 bis 71 (1862).

fehlt vollständig, und das Hydrosol erzeugt nur ein rauhes Gefühl auf der Zunge.

Andere Beweise können aber erbracht werden durch Reagenzien, z. B. durch Ferrocyankalium, welches in weitgehend dialysiertem kolloiden Eisenoxyd, insbesondere im Metaoxyd, keine merkliche Veränderung hervorruft¹, während kleine Mengen von Ferriionen bekanntlich sofort an der Bildung von Berlinerblau erkannt werden können². Auch das Ultrafiltrat enthält keine Ferrisalze.

Anders ist es bei dem käuflichen Präparat; dieses ist in der Regel weniger gut gereinigt. Im Ultrafiltrat erhält man mit Ferrocyankalium Blaufärbung, ein Beweis, daß unzersetztes Ferrisalz, also auch Ferriion noch vorhanden ist, wenn auch in geringer Menge.

Chlorreaktion. Das Chlorion ist in kolloidem Eisenoxyd durch AgNO_3 nicht nachweisbar. Dies hat seine besondere Bewandnis. Denn tatsächlich ist es, wie *Ruer*³ gezeigt hat, in dialysierbarer Form darin enthalten. *Hantzsch* und *Desch*⁴ haben schon gezeigt, daß das Eisenoxydsol zwar chlorhaltig ist, daß das Chlor aber mit Silbernitrat nicht direkt nachweisbar ist; sie schrieben dies dem Vorhandensein eines chlorhaltigen Komplexions zu. *Ruer* aber führte den Nachweis, daß Chlorion tatsächlich frei vorhanden ist, und daß das Nichterscheinen der Chlorreaktion mittels Silbernitrat auf eine einfache Schutzwirkung des kolloiden Eisenoxyds auf das gebildete Chlorsilber zurückzuführen ist, die das Auftreten einer sichtbaren Trübung und eines Niederschlags verhindert. Näheres siehe III. Aufl. S. 270.

Eine Reihe interessanter und theoretisch wichtiger Reaktionen des kolloiden Eisenoxyds hat *Duclaux*⁵ durchgeführt, der es sich u. a. zur Aufgabe gemacht hatte, die Allgemeingültigkeit der *Hardyschen* Fällungsregel zu entkräften, und dafür eine Reihe von Beweisen am kolloiden Ferrocyankupfer und am kolloiden Eisenoxyd gebracht hat. Es wurden verschiedene Arten kolloiden Eisenoxyds mit einer Anzahl Elektrolyte gefällt, und es ergab sich, daß von geeigneten Elektrolyten, gleichgültig, ob sie ein-, zwei- oder dreiwertige Anionen enthielten, annähernd äquivalente Mengen zur Fällung von 10 ccm eines bestimmten Eisenoxydhydrosols benötigt wurden.

Wurde z. B. eine Lösung, die 0,0203 Grammatom Fe und 0,00166 Gramm-atom Cl im Liter enthielt, verwendet, so brauchte man zur Koagulation von 10 ccm des Eisenoxydsols dem Cl äquivalente Mengen von Sulfat, Citrat, Carbonat (als Neutralsalze zugesetzt), OH usw. zur Fällung.

Bei Nitrat und Chlorid dagegen ist durchaus keine Äquivalenz festzustellen. Näheres Kap. 89 der III. Aufl.

Es fallen also, abgesehen von Cl' , NO_3' , alle anderen Anionen aus einem gegebenen Volumen Eisenoxydhydrosol das Ferrioxyd, wenn sie demselben

¹ Sind merkliche Mengen von Ferriionen vorhanden, so färbt sich das Kolloid schwarz [*H. W. Fischer* und *E. Kunitzky*: *Biochem. Zeitschr.* **27**, 311 bis 325 (1910)].

² Vgl. IV. Auflage, S. 269 Anm. 4.

³ *R. Ruer*: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **43**, 85 bis 93 (1905).

⁴ *A. Hantzsch* und *C. Desch*: *Liebigs Annalen* **323**, 28 bis 31 (1902).

⁵ *J. Duclaux*: *Journ. de Chim. Phys.* **5**, 29 bis 56 (1907).

in annähernd äquivalenten Mengen zugesetzt werden. Die *Schulze-Hardysche* Wertigkeitsregel (Kap. 56) und die darauf gegründeten Erklärungsversuche der Elektrolytkoagulation versagen hier. Wir treffen hier also bei positiven Teilchen gegenüber Kationen genau dieselben Verhältnisse, wie sie bei der negativen Zinnsäure gegenüber fällenden Anionen gefunden wurden (Kap. 125).

139. Leitfähigkeit und osmotischer Druck des kolloiden Eisenoxyds.

*Malfitano*¹, dem wir die Einführung der Kollodiummembran für derartige Untersuchungen verdanken, hat gezeigt, daß gewöhnliche Elektrolyte, wie Kaliumchlorid oder Eisenchlorid, beim Filtrieren die Membran unverändert passieren.

Die Untersuchung echter Kolloidlösung hat dann *Duclaux*² erfolgreich in die Hand genommen. Er zeigte, daß kolloides Eisenoxyd nach *Graham*, das pro Liter 0,032 Grammatom Eisen enthielt, durch Kollodium filtriert, ein farbloses Filtrat gibt.

Die ursprüngliche Lösung hatte die Leitfähigkeit $113 \cdot 10^{-6}$
 das Filtrat hatte die Leitfähigkeit $82 \cdot 10^{-6}$
 der Rückstand ($\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Lösung) hatte die
 Leitfähigkeit $280 \cdot 10^{-6}$

Es hat also durch Anreicherung der Mizellen eine bedeutende Erhöhung der Leitfähigkeit stattgefunden.

Daß die intermizellare Flüssigkeit bei der Filtration innerhalb gewisser Grenzen unverändert die Membran passiert, geht gleichfalls aus Versuchen von *Duclaux* hervor (Tab. 34). Bei der Filtration eines Hydrosols, dessen Trockenrückstand der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 80 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ entsprach, fand er folgendes:

Tabelle 34.

Zeitpunkt der Messung	Leitfähigkeit des Filtrates in willkürlichen Einheiten
Zu Beginn	100
Nach Konzentration auf das 4fache . .	99
Nach Konzentration auf das 6fache . .	101
Nach Konzentration auf das 24fache . .	106

Erst zum Schluß zeigte sich eine Zunahme der Leitfähigkeit. Dieses Resultat steht durchaus im Einklang mit Versuchen, welche auf Veranlassung des Verfassers von *Bachmann* durchgeführt wurden, aus denen zweifellos hervorgeht, daß die Adsorption des Elektrolyts durch Kollodiummembranen keine oder doch höchstens eine ganz untergeordnete Rolle spielt, ein Resultat, das von Wichtigkeit ist zur Beurteilung der Filtration, sowie auch des osmotischen Drucks in Anbetracht eines Einwands, den *Lottermoser*³ erhoben hat.

¹ *G. Malfitano*: Compt. rend. **139**, 1221 (1904).

² *J. Duclaux*: Compt. rend. **140**, 1468 bis 1470, 1544 bis 1547 (1905); Koll.-Zeitschr. **3**, 126 bis 134 (1908).

³ *A. Lottermoser*: Zeitschr. f. phys. Chemie **60**, 451 bis 463 (1907).

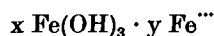
Später ist übrigens *Lottermoser* selbst in Gemeinschaft mit *Maffia*¹ zu dem gleichen Resultat gekommen und hat überdies gezeigt, daß die Filtrationsmethode sich vorzüglich dazu eignet, Sorptionen von Elektrolyten innerhalb der kolloiden Lösungen zu studieren.

Unabhängig davon ist schon vorher *Wo. Ostwald*² unter Benutzung der von *Dumanski*³ gegebenen Daten über Leitfähigkeit elektrolythaltiger Eisenoxyd-lösungen zu dem Schlusse gelangt, daß hier Adsorption von Elektrolyten durch Ultramikronen vorliegt; er konnte die Gültigkeit der „Adsorptionsisotherme“ für das Gleichgewicht zwischen kolloid gelöstem Eisenoxyd und Elektrolyt feststellen.

Pauli und *Matula* haben dann die Ionenkonzentration in genügend dialysierter kolloider Eisenoxyd-lösung bestimmt⁴ und gefunden, daß die elektrometrisch bestimmte Chlorkonzentration erheblich zurückbleibt gegenüber dem analytisch nachweisbaren Chlorgehalt, daß aber (in Übereinstimmung mit *Duclaux*) die dem fallenden Sulfation äquivalente Menge Chlor im Filtrat sich vorfindet.

Das Eisenoxysol verhält sich demnach geradeso wie eine Elektrolyt-lösung, deren Anionen Chlorionen sind und deren Kationen aus Ultramikronen des Eisenoxys gebildet werden; die Übereinstimmung mit einer gewöhnlichen, mäßig dissoziierten Elektrolytlösung ist eine weitgehende auch in anderer Hinsicht.

Die beiden Autoren sahen das positiv elektrisch geladene Eisenoxyd-teilchen als Komplexion an, dessen Zusammensetzung nach ihnen etwa durch die Formel



zum Ausdruck gebracht werden kann. Die Elektrolytfällung wäre dann nicht auf Ionenadsorption, sondern auf Zurückdrängen der Dissoziation zurückzuführen.

Die für die Charakterisierung des Elektroäquivalents der Mizelle so wichtige Bestimmung der Leitfähigkeit des Hydrosols und seines Ultrafiltrates wurden von *Wintgen* und *Biltz*⁵ an verschieden lange dialysierten Solen durchgeführt. Da die wichtigsten Ergebnisse bereits früher (Kap. 65) mitgeteilt wurden, möge hier nur einiges aus den Arbeiten hervorgehoben werden. Das Elektroäquivalent, sowohl nach der Methode der Überführung wie direkt aus der Leitfähigkeit von Sol und Ultrafiltrat bestimmt, wurde in genügender Übereinstimmung gefunden. Ferner wurden die Werte der Wasserstoffionenkonzentration sowohl potentiometrisch wie aus k_i , der Leitfähigkeit des Ultrafiltrates, bestimmt⁶.

¹ *A. Lottermoser* und *P. Maffia*: Ber. 43, 3613 bis 3618 (1910).

² *Wo. Ostwald*: van Bemmelen-Gedenkboek 1910, S. 267 bis 274.

³ *A. Dumanski*: Koll.-Zeitschr. 1, 281 bis 284 (1906); 2, Suppl. I, S. XVIII bis XXII (1907).

⁴ *Wo. Pauli* und *J. Matula*: Koll.-Zeitschr. 21, 49 (1917).

⁵ *Wintgen* und *Biltz*: Zeitschr. f. phys. Chem. 107, 403 (1923).

⁶ Da die des Hydrosols auf Schwierigkeiten stößt.

Ferner bestimmten *Wintgen* und *Biltz* auf zwei voneinander unabhängigen Wegen die Wanderungsgeschwindigkeit des Micellions und fanden sie in guter Übereinstimmung untereinander und auch in Übereinstimmung mit den bei Kolloiden gewöhnlich auftretenden Wanderungsgeschwindigkeiten (u im Leitfähigkeitsmaß lag bei beiden untersuchten Solen zwischen 24,1 und 35,1, während *Pauli* und *Matula* bei ihren Untersuchungen viel höhere Werte errechnet haben, die teilweise über denen der Wasserstoffionen lagen).

Osmotischer Druck.

Das kolloide Eisenoxyd besitzt, wie *Duclaux*¹ gezeigt hat, osmotischen Druck gegen sein Filtrat, der mit zunehmender Konzentration steigt, aber nicht proportional derselben. Nahm die Konzentration im Verhältnis 1 : 18 zu, so stieg der Druck im Verhältnis 1 : 80. Die Ursache dieser Druckzunahme ist noch nicht vollständig aufgeklärt.

Wie schon von *Duclaux* beobachtet worden ist, sinkt der osmotische Druck des Eisenoxydhydrosols mit steigender Temperatur. Verfasser hat einen Dauerversuch ausgeführt, der sich über 1½ Jahre erstreckte und der regelmäßig bestätigte, daß eine Temperaturerhöhung von Zimmertemperatur auf 50° ein Sinken der Flüssigkeitssäule im Kapillarrohr um durchschnittlich 15 mm bewirkte, ein Temperaturabfall jedoch ein abermaliges Ansteigen des Druckes.

Über diese Erscheinung lagerte sich ein allmählicher Druckabfall der kolloiden Lösung gegen die Außenflüssigkeit, der zum Teil darauf zurückzuführen ist, daß statt des Filtrats Wasser in das äußere Gefäß gebracht wurde, wodurch ein Konzentrationsunterschied der schwerer diffundierenden Elektrolyte herbeigeführt wurde, der erst allmählich sich ausglich; zweitens aber auf eine Zustandsänderung des innerhalb des Osmometers befindlichen Hydrosols, die darin bestand, daß die Amikronen teilweise zu Submikronen zusammentraten, deren massenhaftes Vorhandensein zum Schluß des Versuchs beobachtet wurde².

140. Magnetooptische Untersuchungen. (III. Aufl. Kap. 87.)

Schon *Majorana*³ hat beobachtet, daß kolloides Eisenoxyd im magnetischen Feld ganz ähnliche Eigenschaften annimmt wie ein einachsiger Krystall. Betrachtet man ein im Feld eines kräftigen Elektromagneten befindliches Hydrosol des Eisenoxyds, das von einem Lichtstrahl senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien durchsetzt wird, so beobachtet man Doppelbrechung zuweilen von der Größenordnung des Quarzes, die verschwindet, wenn der Magnet ausgeschaltet wird. Die Erscheinung tritt je nach dem Alter der Lösung sehr verschieden stark auf.

¹ *J. Duclaux*: Compt. rend **140**, 1544 (1905) und Journ. de Chim. Phys. **7**, 405 bis 446 (1909).

² Über negative Osmose vgl. *Lindemann*: Koll.-Zeitschr. **32**, 376 (1923).

³ *Majorana*: Rendic. R. Accad. Lincei **11**, I, 374, 463, 531; II, 90, 139 (1902).

*Schmauss*¹ machte darauf aufmerksam, daß es sich hier um eine, gewissen Kolloidlösungen eigentümliche Erscheinung handelt, und nahm an, daß eine Orientierung der Teilchen durch den Magneten stattfindet.

Cotton und *Mouton*² untersuchten das Phänomen ultramikroskopisch, bestätigten die Beobachtung von *Schmauss* und kamen zu derselben Auffassung wie dieser, erweiterten jedoch das Beobachtungsmaterial und die theoretischen Folgerungen um ein ganz Beträchtliches.

Sie fanden, daß durch Konzentrieren des Kolloids mit Hilfe von Kolloidumfiltern eine starke Erhöhung der Doppelbrechung erzielt werden kann, während das Filtrat inaktiv bleibt.

Die Koagulation des Kolloids erzeugt eine inaktive Gallerte; läßt man es jedoch unter dem Einfluß des Magneten erstarren, so erhält man, wie schon *Schmauss* gefunden hatte, eine bleibend doppelbrechende Gallerte, die sich optisch wie ein Krystall verhält, auch nach Entfernung des Magnetfeldes. Endlich verändert sich das kolloide Eisenoxyd (es wurde „fer Bravais“ angewandt) stark mit der Zeit; die Trübung und gleichzeitig auch die Doppelbrechung werden allmählich stärker als in der ursprünglichen Flüssigkeit. Diese Veränderung kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Vierstündiges Erhitzen auf 100° verstärkte die Doppelbrechung auf das Vierzigfache. Während des Erwärmens nahmen Trübung und Viscosität beständig zu; je größer die Teilchen, desto größer die Doppelbrechung.

Die Frage, ob die Doppelbrechung allein auf Orientierung der vorhandenen Stäbchen oder Lamellen zu einer Art Raumgitter zurückzuführen ist oder ob sie selbst doppelbrechend sind, ist auf Grund zahlreicher Beobachtungen und Überlegungen von *Cotton* und *Mouton* dahin beantwortet worden, daß letzteres anzunehmen ist³.

Diese Resultate der Forschungen von *Cotton* und *Mouton* sind für die Theorie der Kolloide bedeutungsvoll. Es wird hier zum erstenmal der einwandfreie Beweis erbracht, daß die Teilchen in einem Hydrosol, das sich in vielfacher Hinsicht ganz den „lyophilen“ anschließt, eine von der Kugelgestalt abweichende Form und Doppelbrechung besitzen, sich also durchaus wie kleine Kryställchen verhalten.

Bekanntlich hat *Nägeli*⁴ das optische Verhalten der Kolloide und vieles andere erklärt unter der Annahme, daß die Kolloide aus anisotropen ultramikroskopischen Teilchen bestehen, die in ihren Eigenschaften den Krystallen nahestehen. Beim kolloiden Eisenoxyd bestätigt sich diese Auffassung in vorzüglicher Weise (vgl. auch Kap. 3. Aufl. S. 275 und Vanadinpentoxyd Kap. 146).

¹ *A. Schmauss*: *Drudes Annalen d. Phys.* [4] 12, 186 bis 195 (1903).

² *A. Cotton* und *H. Mouton*: *Compt. rend* 141, 317, 349 (1905); *Soc. fr. de phys.*, 17. Nov. 1905. Siehe auch: *Les ultramicroscopes etc.* Paris 1906, Kap. VIII.

³ Näheres s. III. Aufl., Kap. 87, S. 276.

⁴ *C. v. Nägeli* und *S. Schwendener*: *Das Mikroskop.* Leipzig 1877 (2. Aufl.). *C. v. Nägeli*: *Theorie der Gärung.* München 1879, S. 121 ff.

141. *Grimaux'* kolloides Eisenoxyd. (III. Aufl. Kap. 88.)

*Grimaux*¹ hat aus Ferriäthylat ein kolloides Eisenoxyd hergestellt, dessen Darstellung auf folgende Weise gelingt: Durch Einwirkung von 1,40 g Natrium, gelöst in 25 ccm absolutem Alkohol, auf 3,25 g Ferrichlorid, ebenfalls in 25 ccm absolutem Alkohol entsteht unter Abscheidung von Chlor-natrium eine tiefbraune Flüssigkeit, eine Lösung des Ferriäthylats in Alkohol, aus der durch Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade das Äthylat als schwarze Masse, welche in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, erhalten werden kann. Durch geringe Mengen Wasser wird die alkoholische Lösung bereits zersetzt; die Darstellung des Äthylats gelingt nach *Lottermoser*² nur mit ganz wasserfreiem Ferrichlorid und Alkohol.

Gießt man die alkoholische Lösung in eine größere Menge Wasser, so resultiert ein Hydrosol, dessen Eigenschaften *Grimaux* näher studiert hat. Danach sollte es mit dem *Grahamschen* Hydrosol übereinstimmen.

Stark verdünnte Lösungen dieses Kolloids (durch Eintropfen von wenig Alkoholatlösung in 100 ccm Wasser erhalten) geben aber nach *Vorländer*³ ganz andere Reaktionen als das *Grahamsche*. Das Hydrosol gibt mit Ammoniak, Ammoncarbonat, kolloiden Schwefelarsen- und Molybdänblaulösungen nicht leicht Fällungen. Die braunen wässrigen Lösungen verwandeln sich unter dem Einfluß von starken Mineralsäuren allmählich in fast farblose Lösungen, unter Bedingungen, bei denen das käufliche Eisenoxydhydrosol ausgefällt wird. Die Entfärbung ist von einem Kondensationsvorgang begleitet (Licht- und Nebelstreifen im Ultramikroskop und allmähliche Entstehung größerer Teilchen).

Über die Untersuchungen von *Bemmelens* am Gel der Eisenoxyde und die Untersuchungen von *W. Biltz* über Adsorption von arseniger Säure vgl. III. Aufl. Kap. 89. Die neueren Untersuchungen von *Hahn* und *M. Biltz* werden in einer Monographie von *M. Biltz* näher beschrieben werden.

e) Kolloides Aluminiumoxyd und Chromoxyd.

142. Kolloide Tonerde.

Neuere Untersuchungen haben sich hauptsächlich damit befaßt, die Hydrate der Tonerde in den Gelen derselben zu fassen und näher zu charakterisieren. Die bisher in dem Mineralreich sowohl als auch in den Niederschlägen durch Analyse und Röntgendiagramme nach *Debye-Scherrer* festgestellten Hydrate sind nach *Haber*⁴ die folgenden:

γ -Reihe	Formel	α -Reihe
1. Hydrargillit	Al(OH)_3	—
2. Bauxit	AlOOH	Diaspor
3. γ -Aluminiumoxyd. . . .	Al_2O_3	Korund

¹ *E. Grimaux*: Compt. rend. **98**, 105. — I. B. 1884, 924.

² *A. Lottermoser*: Über anorganische Kolloide. Stuttgart 1901, S. 7.

³ *D. Vorländer*: Ber. **46**, 191 bis 192 (1913).

⁴ *Haber*: Die Naturwiss. **13**, Heft 49/50, S. 1007 bis 1012 (1925).

Die beiden Reihen unterscheiden sich kristallographisch und dementsprechend auch durch die Röntgendiagramme. Bei Umwandlungen (entweder unter Wasserverlust oder Wasseraufnahme usw.) entsteht stets zunächst ein Produkt derselben Reihe; so bildet sich bei 200° im Autoklaven unter Wasser aus Hydrargillit durch Entwässerung und aus γ -Aluminiumoxyd durch Hydratation Bauxit, nicht aber Diaspor. Aus Hydrargillit und Bauxit entsteht durch Erhitzen γ -Aluminiumoxyd und aus diesem bei stärkerem Erhitzen der Korund. Die α -Reihe ist also stabiler als die γ -Reihe.

Außer den obengenannten sind in Gelen und Solen noch andere Hydrate enthalten, von denen durch Röntgenaufnahme ein Hydrat, das annähernd die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$ aufweist, nachgewiesen ist. Es gehört nicht der α -Reihe an, ist aber auch nicht mit Hydrargillit identisch¹. Außerdem hat man aus Solen und Gelen der Tonerde öfter Trockenrückstände erhalten, die kein Röntgendiagramm gaben und darum meist als amorph bezeichnet worden sind, deren Zusammensetzung schwankend und je nach der Bereitungsart und Trocknung verschieden ist. Häufig fand man eine der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ annähernd entsprechende Zusammensetzung².

Der Hinweis auf das Vorhandensein verschiedener Hydrate der Tonerde ist in erster Linie auf die Arbeiten von *Willstätter* und *Kraut* zurückzuführen, denen es gelungen ist, durch Variation der Versuchsanordnung bei der Fällung von Aluminiumsalzen mit Ammoniak Niederschläge von sehr verschiedenem Adsorptionsvermögen und verschiedener Reaktionsfähigkeit zu erhalten, Niederschläge, deren Trockenrückstände verschiedenen Wassergehalt aufwiesen, der von den Autoren als chemisch gebunden angesehen wird. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß in einigen der erhaltenen getrockneten Produkte tatsächlich chemische Individuen vorliegen, deren Wassergehalt nur chemisch gebunden ist.

Wenn bei den Hydraten der Tonerde Wasserbindung durch Kapillarität (s. Kap. 32) tatsächlich vernachlässigt werden darf und nur das chemisch Gebundene berücksichtigt zu werden braucht, so würde das darauf hindeuten, daß die Hydrate der Tonerde die Eigenschaft haben, relativ große und genügend stabile Primärteilchen auszubilden, die sich dann ähnlich verhalten würden, wie die kristallinen Niederschläge von Komplexsalzen, die man oft durch Hinzufügen von Alkohol zu den wässrigen Lösungen in beinahe reiner Form schon bei der ersten Fällung erhalten kann. Dies würde bei dem relativ großen Kristallisationsvermögen und der Stabilität einiger Tonerdehydrate³ nicht verwunderlich sein. Durch das gelähnliche Aussehen darf man sich nicht täuschen lassen. Verwunderlich bleibt es aber immerhin, daß bei der Untersuchung einiger dieser Präparate die kristalline Natur nicht nachgewiesen werden konnte. Verfasser möchte auf die Zusammensetzung dieser Präparate nicht eingehen, ehe nicht ihre Einheitlichkeit streng bewiesen ist und ehe nicht bei

¹ *Haber*: *ibid.* S. 1008.

² Vgl. z. B. *F. Fricke* und *F. Wever*: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **136**, 322 (1924) und *J. Böhm*: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **149**, 207 (1925).

³ Man findet solche im Mineralreiche.

ihrer Untersuchung die Gesichtspunkte der modernen Kolloidforschung eingehend berücksichtigt sind (vgl. Kap. 16 bis 23, Strukturlehre und Kap. 119, Wasser in Kieselsäure und Zeolithen).

Es muß bemerkt werden, daß Hydrargillit leicht aus Alkalialuminatlösungen erhalten werden kann, z. B. durch Einwirkung von Kohlensäure, worauf schon *van Bemmelen* aufmerksam gemacht hat. Wie auch *Fricke*¹ bemerkt, führt die Alterung häufig aus den amorphen in die kristallinen Formen über, z. B. in Hydrargillit und Bauxit.

Bei Hydrosolen der Tonerde sind seit langem zwei Modifikationen bekannt²: die eine wurde von *Crum*³ durch Kochen des Acetats erhalten. Sie wird durch Säuren gefällt, und der Niederschlag ist im Überschuß derselben schwer löslich, ähnlich dem Metaeisenoxyd; sie wird auch von *Graham* als Metatonerde bezeichnet. Farbstoffen gegenüber wirkt sie nicht als Beizmittel und braucht zur Fällung geringe Mengen von Salzen.

Grahams Hydrosol der Tonerde kann durch Auflösen von gefälltem Hydrogel der Tonerde in Aluminiumchloridlösungen und darauffolgende Dialyse hergestellt werden. Es zeichnet sich durch große Elektrolytempfindlichkeit aus, wirkt als Beizmittel, ähnlich wie die Salze der Tonerde. Auch gegen Konzentration durch Einengen ist es empfindlich.

Eine 0,5 proz. Tonerde enthaltende Lösung konnte gekocht werden, ohne zu gelatinieren; aber beim Einkochen auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens koagulierte sie plötzlich. Nach *Graham* koaguliert lösliche Tonerde auf gerötetem Lackmuspapier und bildet einen schwachblauen Ring um den Tropfen herum.

Gut dialysierte Tonerde kann durch die meisten Elektrolyte, durch ganz wenig Brunnenwasser, selbst beim Überschütten in ein anderes Glasgefäß bereits zur Koagulation gebracht werden. Auch verdünnte Säuren wirken koagulierend, der Niederschlag läßt sich aber leicht im Überschuß auflösen, im Gegensatz zur Metatonerde.

Auf das reversible kolloide Aluminiumoxyd von *Müller* ist auf S. 280 der III. und IV. Auflage hingewiesen.

Von *Willstätter*, *Kraut*⁴ und *Ehrbacher*⁵ wurden verschiedene Methoden ausgearbeitet, neue Gele der Tonerde speziell für die Adsorption von Enzymen zu gewinnen.

Es sind im wesentlichen drei Typen von Gelen, die sich in ihrem Verhalten gegen Reagenzien stark voneinander unterscheiden. Das in verdünnten Säuren und Alkalien leicht lösliche Präparat C wird aus Aluminiumsulfat mit Ammoniak in geringem Überschuß, also aus fast neutraler Lösung gewonnen.

Präparat B, widerstandsfähiger gegen Reagenzien als Präparat C, wird durch Fällung mit 15 bis 20 Proz. Ammoniak bei 55 bis 60° erhalten.

¹ Siehe Anm. 2, S. 141.

² Es gibt zweifellos mehr.

³ *W. Crum*: Journ. f. prakt. Chemie **61**, 390 (1854).

⁴ *Willstätter* und *Kraut*: I., II., III., V. Mitt. Ber. 1923 und 1924.

⁵ *Willstätter*, *Kraut* und *Ehrbacher*: VII. und VIII. Mitt. derselben Forscher.

Präparat A aus B durch Erhitzen zum Sieden und Waschen mit Ammoniak. Es bleibt plastisch und ist sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien.

Im Verhalten gegen Enzyme unterscheiden sich diese und andere Präparate ganz wesentlich voneinander, und es ist bemerkenswert, daß ein gegen Säuren und Alkalien besonders widerstandsfähiges Gel die günstigsten selektiven Adsorptionswirkungen besitzt.

Es ist zu erwarten, daß die Gele in geeigneter Weise peptisiert, auch zu Hydrosolen von sehr verschiedenen Eigenschaften führen werden.

Versuche dieser Art, kombiniert mit Ultrafiltration und Ultramikroskopie werden vermutlich auch zu einer Schätzung der Größe der Monone dieser Gele führen können¹.

143. Kolloides Chromoxyd. (III. Aufl. Kap. 91.)

Das Hydrosol des Chromoxyds wird nach *Graham*² ähnlich wie das kolloide Eisenoxyd bereitet durch Peptisation des Hydrogels mittels Chromchlorid. Die Lösung ist tiefgrün und etwas beständiger als Aluminiumoxydsol.

Die alkalischen Lösungen des Hydrogels sind nach *H. W. Fischer*³ gleichfalls Kolloide.

Bei kolloidem Chromoxyd ist bemerkenswert, daß es bisher (im Gegensatz zu Tonerde und Eisenoxyd) weder in Solen noch in Gelen in krystallinen Primärteilchen nachgewiesen werden konnte. Damit scheint in Zusammenhang zu stehen, daß die Hydrosole des Chromoxyds äußerst feinteilig sind.

Auf die Arbeit von *Wintgen* und *Löwenthal* (Kap. 65 und 70) und diejenigen von *Bjerrum* (Kap. 70) sei hier verwiesen.

Wie schon weiter oben (Kap. 66) erwähnt, fanden *Wintgen* und *Löwenthal* im Chromoxydhydrosol ein Reagens, mit dem sie in günstigen Fällen die Äquivalentenaggregation (das Elektroäquivalent der Kolloide) durch Titration ermitteln konnten.

Eine recht interessante Untersuchung von *Reinitzer*⁴ bezieht sich auf das anormale Verhalten des Chroms bei der in der Analyse verwendeten Acetatmethode, ein Verhalten, das für die analytische Chemie von Wichtigkeit ist.

Die ältere Behauptung, das Chromoxyd werde ebenso wie das Eisenoxyd bei der Acetatmethode gefällt, ist nach *Schiff* nicht aufrechtzuerhalten. *Reinitzer* untersuchte diese Verhältnisse näher und fand, daß Chromsalze, mit Natriumacetat gekocht, keine Fällung von Chromacetat geben, ja daß die Gegenwart des letzteren bis zu einem gewissen Grade die Fällung des Eisenoxyds nach der Acetatmethode verhindern könne.

Auch durch Kochen des reinen Acetats konnte *Reinitzer* ein Produkt herstellen, dessen Schutzwirkung auf Eisenoxyd selbst bei Einwirkung von Alkalien und Alkalicarbonaten erheblich ist. Es ist sehr naheliegend, hier eine Schutzwirkung anzunehmen, ähnlich wie sie die Zinnsäure, die Gelatine usw. auf kolloides Gold ausüben, und die Erscheinung als Kolloidreaktion aufzufassen.

¹) Anm. während der Korrektur: Vorläufige Versuche von Dr. *D. G. R. Bonnell* sprechen allerdings dafür, daß bei den oben beschriebenen Methoden recht grobteilige disperse Systeme entstehen können, die den Suspensionen nahestehen.

²) *Th. Graham*: *Liebigs Annalen* 121, 52 (1862).

³) *H. W. Fischer* und *W. Herz*: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* 31, 352 bis 358 (1902). — *H. W. Fischer*: *Ibid.* 40, 39 bis 53 (1904).

⁴) *B. Reinitzer*: *Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien* 85, II, 808 bis 824 (1882).

Es ist aber auch sehr wohl möglich, daß es sich bei der großen Neigung des Chromoxyds zur Bildung von Komplexsalzen um Bildung einer eisenhaltigen, komplexen Chromessigsäure u. dgl. handelt, also um Bildung eines eisenhaltigen Komplexsalzes, das dann andere Reaktionen zeigen würde als das Eisen in Form von Ferriionen¹. Die Frage ist noch nicht experimentell entschieden.

Bezüglich des kolloidchemischen Charakters der Acetatmethode vgl. eine Arbeit von Galecki², S. 281 der III. oder IV. Auflage.

f) Andere kolloide Oxyde.

144. Kolloide Wolfram- und Molybdänsäure. (III. Aufl. Kap. 92.)

Beide Kolloide sind nach *Graham* reversibel und können durch Dialyse angesäuerter Lösungen von Natriumwolframat bzw. -molybdat erhalten werden.

Darstellung
nach *Graham*.

Das Hydrosol der Wolframsäure wurde erhalten durch Hinzufügen von verdünnter Chlorwasserstoffsäure in geringem Überschuß zu einer 5proz. Lösung von wolframsaurem Natron. Die Flüssigkeit wird auf den Dialysator gebracht und in Zwischenräumen von je 2 Tagen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, um alles Alkali zu entfernen. Die gereinigte Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur weder durch Säuren und Salze noch durch Alkohol koaguliert. Zur Trockne verdampft, bildet sie glasige Blättchen wie Gummi oder Gelatine, die zuweilen so fest an der Oberfläche der Abdampfschale haften, daß sie Teile derselben losreißen.

Eigenschaften.

Der Rückstand kann bis 200° erhitzt werden, ohne seine Löslichkeit zu verlieren; aber nahe der Rotglut verändert er sich unter Verlust von 2 bis 3 Proz. Wasser. Mit ungefähr einem Viertel seines Gewichts Wasser bildet er eine Flüssigkeit, welche so dicht ist, daß Glas darauf schwimmt. Mit Natriumcarbonat braust die Lösung auf. Ihr Geschmack ist nicht metallisch oder sauer, sondern bitter und adstringierend. Sie verhindert die Koagulation flüssiger Kieselsäure vielleicht infolge der Bildung von Kieselwolframsäure.

Es ist nur zuweilen gelungen, dieses interessante Hydrosol wiederherzustellen, wenigstens in der von *Graham* angegebenen Alkalifreiheit. *Sabanejeff* bemerkt, daß man Flüssigkeiten von den Eigenschaften der *Grahamschen* herstellen kann, daß dieselben aber noch stark alkalihaltig seien. Er betrachtet das *Grahamsche* Hydrosol demnach als Wolframat; dagegen spricht aber die Vorschrift *Grahams*, welche auf Entfernung des Alkali Rücksicht nimmt.

Auch andere Forscher haben meist nicht das *Grahamsche* Hydrosol erhalten. Es scheint, daß ein Semikolloid vorliegt, und daß die Reaktionsfähigkeit der Wolfram- und auch der Molybdänsäure der Reproduzierbarkeit der Resultate entgegensteht. Auf die Arbeiten von *L. Wöhler*, *Pappada*, *Müller*,

¹ Über komplexe Chromacetate vgl. *A. Recoura*: Compt. rend. 129, 158 bis 161; 208 bis 211, 288 bis 291 (1899); Chem. Centralbl. 1899, II, 416, 475, 523.

² *A. Galecki*: Extrait d. bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie. Cl. d. Sc. mathematiques et naturelles; Serie A. Cracovie 1913, S. 572 bis 602.

Lottermoser und *A. Wassiljewa* ist in der III. Aufl. Kap. 92 eingegangen. Jedenfalls gibt es bei Wolframsäure, wie auch beim Schwefel ausgesprochene hydrophobe und hydrophile Hydrosole.

Kolloide Molybdänsäure wird nach *Graham* durch Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure zu Natriummolybdat hergestellt. Die saure Flüssigkeit kann auf dem Dialysator nach einiger Zeit gelatinieren, wird aber nach dem Hinwegdiffundieren der Salze wieder flüssig. Nach wiederholtem Hinzufügen von Salzsäure und einer Diffusion von mehreren Tagen bleiben nach *Graham* ungefähr 60 Proz. der Molybdänsäure zurück. Die Lösung ist gelb, adstringierend, reagiert sauer auf Reagenspapier und besitzt große Beständigkeit. Die trockene Säure hat dasselbe gummiartige Aussehen wie die Wolframsäure. Darstellung nach *Graham*.

Die Herstellung der reversiblen kolloiden Molybdänsäure nach *Graham* ist gleichfalls nicht allen Forschern gelungen. *Bruni* und *Pappada*¹ z. B. konnten nach *Grahams* Methode kein Hydrosol erhalten, da die Molybdänsäure vollständig durch die Membran diffundierte (ähnlich wie die Kieselsäure zuweilen, vgl. Kap. 106).

Auf Arbeiten von *L. Wöhler*, *Rosenheim* u. *Bertheim* und *Rosenheim* u. *Davidsohn* ist in der III. Aufl. Kap. 92 hingewiesen. Erwähnt sei nur, daß das Dihydrat der Molybdänsäure ($\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) sich zu krystalloider Lösung auflöst, die beim Erkalten leicht übersättigte Lösung bildet, worin *Rosenheim* und *Davidsohn* eine Oktomolybdänsäure $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25}$ vermuten. Aus dieser Lösung scheidet sich gut krystallisiertes Monohydrat aus ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bei tiefer Temperatur aber ein glasiger solbildender Rückstand. Näheres siehe Kap. 92 III. oder IV. Aufl.

145. Kolloides Wolframblau und Molybdänblau. (III. Aufl. Kap. 93.)

Wolframblau und Molybdänblau sind gleichfalls reversible Kolloide; sie wurden von *Biltz*² als anorganische Farbstoffe verwendet in einer Arbeit, in welcher gezeigt wurde, daß anorganische Kolloide geradeso wie Farbstoffe von der Faser adsorbiert werden; Seide z. B. wird direkt angefärbt. Instrukтив ist das Verhalten des Molybdänblaus gegen Tierkohle; obgleich das Molybdänblau ein resolubles Kolloid ist, wird es von derselben so vollständig adsorbiert, daß man ein farbloses Filtrat erhält.

Sowohl Wolframblau wie Molybdänblau sind negativ elektrisch; sie fallen daher positive Kolloide, wie *W. Biltz*³ gezeigt hat.

Nach *Dumanski*⁴ ist die schon von *G. Marchetti*⁵ hergestellte krystalloide Lösung des blauen Molybdänoxyds, dem die Formel $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zukommt,

¹ *G. Bruni* und *N. Pappada*: Atti della R. Accad. Lincei Roma [5] 9, 354 bis 358 (1900); Gazzetta chimica ital. 31, 244 bis 252 (1901).

² *W. Biltz*: Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1904, 18 bis 32; 1905, 46 bis 63.

³ *W. Biltz*: Ber. 37, 1095 bis 1116 (1904).

⁴ *A. Dumanski*: Koll.-Zeitschr. 7, 20 bis 21 (1910).

⁵ *G. Marchetti*: Zeitschr. f. anorg. Chemie 19, 391 bis 393 (1899).

Zsigmondy, Kolloidchemie. II. 5. Aufl.

befähigt, bei Salzzusatz in kolloides Molybdänoxid überzugehen. Die Molekulargewichtsbestimmung führte bei der krystalloiden Lösung zu dem Werte 440.

Darstellung des kolloiden Molybdänblaus. Nach *Biltz* behandelt man eine angesäuerte Lösung von molybdänsaurem Ammon mit Schwefelwasserstoff. Nach *Dumanski*¹ löst man am besten 15 g molybdänsaures Ammon in 400 ccm Wasser, fügt 100 ccm 3- bis 4 n-Schwefelsäure hinzu und reduziert die fast siedende Lösung mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Filtrieren dialysiert man 3 Tage.

Krystallisiertes Molybdänblau wird nach *Dumanski* durch Kochen einer Suspension von gereinigtem MoO_3 mit einem Überschuß von metallischem Molybdän hergestellt.

146. Kolloides Vanadinpentoxyd. (III. Aufl. Kap. 94.)

Im kolloiden Vanadinpentoxyd liegt ein Hydrosol vor, das in mehrfacher Hinsicht das Interesse der Forscher zu fesseln imstande ist. Vor allem interessiert uns, daß das frisch bereitete Hydrosol nach dem Verfahren von *W. Biltz* bei der Alterung Stäbchen ausbildet, die im Ultramikroskop deutlich sichtbar sind, und zwar in der Längsrichtung mikroskopische und in den beiden Querrichtungen ultramikroskopische Dimensionen besitzen. Mit zunehmendem Alter wachsen die erst amikroskopisch kleinen Stäbchen allmählich bis zu erheblichen Dimensionen heran, was von mehreren Forschern beobachtet wurde. Die Teilchen tragen negative Ladung, obgleich sie nach dem Verfahren von *Biltz* durch Auflösung eines mit Salzsäure erhaltenen Niederschlags in Wasser entstanden sind; ein anderes Hydrosol, nach *Ostermann* bereitet, das saure Reaktion besitzt, ist gleichfalls negativ geladen. Hier also wird die Regel durchbrochen, das kolloide Oxyde mit Säuren Hydrosole mit positiven Teilchen, mit Alkalien aber negative Teilchen geben.

Es sind mehrere Arten von kolloidem Vanadinpentoxyd bekannt, und, was überraschend ist, man kann aus geschmolzenem Vanadinpentoxyd durch Zerreiben mit Wasser gleichfalls ein Hydrosol erhalten, das Stäbchen enthält.

Interessant ist die Doppelbrechung, die auf Anisotropie der Stäbchen schließen läßt, ferner das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen, wonach das Röntgenspektrum der Stäbchen mit dem der festen Vanadinpentoxyde übereinstimmt, aber durch Verbreiterung der Linien auf Kleinheit der Kryställchen hindeutet.

Verfahren von
Biltz.

Nach dem *Biltz*schen² Verfahren wird das kolloide Vanadinpentoxyd durch Behandlung von Ammoniumvanadatlösungen mit Salzsäure dargestellt. Der Niederschlag wird gewaschen, bis er in Lösung geht und dann dialysiert. Das Hydrosol hat eine rotgelbe Farbe und färbt die Seide gelb; konzentrierte Lösungen geben leicht Gallerten, sie lassen sich auch sonst durch Elektrolyte leicht fällen.

¹ A. Dumanski: Koll.-Zeitschr. 7, 20 bis 21 (1910).

² W. Biltz: Göttinger Nachrichten 1905, S. 51.

Dieses Hydrosol zeigt namentlich in gealtertem Zustande sehr interessante optische Erscheinungen, die von *Diesselhorst*, *Freundlich* und *Leonhardt*¹ näher untersucht worden sind und jedenfalls in Zusammennang stehen mit den in der Flüssigkeit vorhandenen ultramikroskopischen Stäbchen.

Ein Fall von Doppelbrechung einer kolloiden Lösung wurde bereits am Eisenoxyd in Kap. 140 behandelt im Anschluß an Untersuchungen von *Majorana*, *Schmauss* und von *Cotton* und *Mouton* über kolloides Eisenoxyd. Doppelbrechung.

Ähnliche, in vieler Beziehung noch erweiterte Beobachtungen machten die erst erwähnten Forscher am Hydrosol des Vanadinpentoxyds. Auch dieses Hydrosol zeigt im Magnetfeld Doppelbrechung, daneben aber noch andere mit der Teilchengestalt zusammenhängende optische Erscheinungen, welche beim Umrühren der Flüssigkeit mit dem Glasstab beobachtet werden können, und über die in der III. Aufl., Kap. 94 ausführlich berichtet wurde.

Von Interesse ist auch das Verhalten bei der Koagulation, das mit dem von Fibrinsolen, die gleichfalls stäbchenförmige Ultramikronen enthalten, weitgehende Übereinstimmung zeigt, worauf *Wiegner*, *Magasanik* und *Gessner*, Koll.-Zeitschr. 30, 145 bis 165 (1922), aufmerksam gemacht haben. In dieser Arbeit wird u. a. darauf hingewiesen, daß man mit Filtrierpapier und verschiedenen porösen Körpern Vanadinpentoxydhydrosole koagulieren kann. Viele Eigentümlichkeiten dieser Hydrosole sind zweifellos auf die große Reaktionsfähigkeit des Vanadins und seiner Verbindungen zurückzuführen², wobei zu erwähnen ist, daß nicht nur das Vanadinpentoxyd mit Wasser verschiedene Säuren zu bilden imstande ist, sondern auch die Möglichkeit besteht, mit zugesetzten Reagenzien allerlei Komplexverbindungen zu erhalten, welche die Löslichkeit der im Hydrosol enthaltenen Stäbchen in weitestgehendem Maße beeinflussen können³; beachtenswert ist ferner die leichte Reduzierbarkeit des fünfwertigen Vanadins zu vierwertigem.

Das Stäbchenwachstum scheint mir im wesentlichen auf Krystallisation zurückzuführen zu sein, obgleich einige andere Forscher, z. B. *Zocher*, eine gerichtete Koagulation annehmen⁴.

Die intermizellare Flüssigkeit ist nicht arm an gelösten Vanadinverbindungen (vielleicht auch Hexavanadinsäure), deren Anionen, an den Teilchen selbst haftend, diese aufladen. Beim *Biltz*schen Hydrosol ist außerdem Ammoniak (resp. Ammonium) mit der dispersen Phase verbunden (vielleicht in den Teilchen eingeschlossen) und wandert mit diesen zur Anode.

Die sehr verschiedenen Angaben bezüglich der Löslichkeit des Vanadinpentoxyds sind vielleicht u. a. darauf zurückzuführen, daß die käuflichen Präparate möglicherweise ein Gemisch von mehreren Modifikationen, denen allen die Bruttoformel V_2O_5 zukommt, enthalten, wovon die eine, vielleicht eine amorphe, durch Wasser leichter angegriffen wird als die andere.

¹ *Elster-Geitel-Festschrift*, S. 453 (1915); *Physikal. Zeitschr.* 16, 419 (1915).

² Mit Salzsäure wird z. B. eine leichtlösliche Komplexverbindung gebildet.

³ Dieses ist bei der Elektrolytkoagulation wohl zu beachten.

⁴ Dagegen spricht die außerordentlich vollkommene Ausbildung der Stäbchen.

Verfasser möchte aus der schon 1921 erschienenen ungedruckten Dissertation von *Ostermann*¹ folgendes hervorheben:

Bei der Untersuchung der Alterung eines *Biltz*schen Hydrosols wurden zunächst neben Amikronen kleine rundliche Submikronen, im Immersions-Ultramikroskop bei Sonnenlicht nachgewiesen; nach drei Monaten feine Nadeln, daneben Submikronen und nach 6 Monaten recht große Nadeln. Die Zahl der sichtbaren Teilchen hat sich dabei vermehrt, offenbar durch Heranwachsen von Amikronen. Wurde ein derartiges Hydrosol mit einem Gehalt von 0,1 Proz. auf das 1000fache verdünnt, so konnte man die Nadeln in der unmittelbaren Verdünnung gelben Flüssigkeiten zunächst zählen, allmählich wurde das Hydrosol heller, die Teilchenzahl verringerte sich, und nach 14 Tagen war die Lösung optisch leer, lange vorher aber schon farblos geworden.

Bei einer Verdünnung 1 : 500 waren aber nach 14 Tagen noch Teilchen vorhanden. *Ostermann* schließt aus diesen Befunden auf eine sehr geringe Löslichkeit der in dem Hydrosol enthaltenen Stäbchen (ca. 1 : 500 000)², während *Gessner* eine sehr geringe Lösungsgeschwindigkeit als Ursache dieser Erscheinung annehmen möchte. Verfasser dieses Buches ist geneigt, doch anzunehmen, daß die Substanz der Stäbchen weniger löslich ist als das käufliche Vanadinpentoxyd resp. eine darin enthaltene Modifikation desselben. Auch gibt die Entfärbung der Flüssigkeit nach dem Verdünnen zu denken.

Elektrolyt-
koagulation.

Die Versuche über Elektrolytkoagulation des *Biltz*schen Hydrosols haben *Ostermann* zu der Überzeugung geführt, daß die Fällungen durch Alkalisalz reversibel, die durch Schwermetalle und Erdalkalisalz dagegen irreversibel sind, da der Niederschlag trotz wiederholten Waschens nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Sehr interessant gestaltet sich die Fällung mit Salzsäure, welche bekanntlich mit Vanadinpentoxyd leichtlösliche Komplexverbindungen bildet. Es wurden 50 ccm Hydrosol mit wechselnden Mengen von $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure versetzt und die einzelnen Fällungsstufen im Ultramikroskop untersucht. Die Ergebnisse mit dem *Biltz*schen Hydrosol sind in der Tabelle 35 wiedergegeben.

Die das Vanadinpentoxyd krystalloid auflösende Salzsäure begünstigt also die Entstehung größerer Nadeln bei der Koagulation, die dann durch Salzsäure im Überschuß zu einer hellgelben Flüssigkeit gelöst werden können.

Die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen heranwachsen, hängt sehr von der Anwesenheit gelöster Fremdstoffe ab. Nach obigem beschleunigt Chlorsilberwasserstoffsäure das Heranwachsen kleiner Teilchen sehr. *Freundlich* hingegen bemerkt, daß die Anwesenheit von *Arsensäure* das Wachstum der Kristalle sehr verzögert³.

Ostermann hatte ein Hydrosol des Vanadinpentoxyds von etwas anderen Eigenschaften als das *Biltz*sche, auf neuem Wege erhalten (aus Vanadinpent-

¹ Inaug.-Diss. Göttingen 1921 (nur der Auszug ist veröffentlicht im Jahrb. d. phil. Fakultät in Göttingen, 1921, S. 265).

² Immer noch größer als die vom Chlorsilber.

³ Vgl. *H. Freundlich*: Fortschritte der Kolloidchemie, S. 91. Dresden 1926.

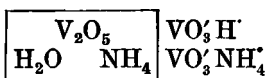
Tabelle 35.

Zugesetzte n/100-Salt- säure in cm ³	Aussehen des Hydrosols nach dem Zusammen- gießen	Aussehen im Spaltultramikroskop	Bewegung der Teilchen
1	unverändert	Teilchen klein, nadel- förmig	lebhaft Bewegung
3	„	Teilchen klein, nadel- förmig	„ „
4	„	Teilchen größere Nadeln	Bewegung geringer
5	„	„ „ „	Bewegung wird allmählich geringer
7	beginnt dickflüssig zu werden	„ „ „	
10	Gallertbildung	Teilchen größere Nadeln	
15	Gallerte	Nadeln bilden eine ver- filzte Masse	Bewegung wird allmählich geringer
30	beginnende Trübung	Nadeln bilden eine ver- filzte Masse	
40	Trübung	größere Klümpchen mit großen Nadeln	Klümpchen unbeweglich, dazwischen einzelne Nadeln, die Bewegung zeigen
50	dünnflüssig, beg. Ab- scheidung des Gels	Klümpchen mit großen Nadeln	
100	Abscheidung des Gels, beg. krystalloide Lö- sung	Teilchen zu Haufen ver- einigt, Einzelteilchen verschwunden	—
150	krystalloide Lösung	Flüssigkeit optisch leer	—

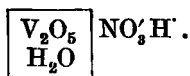
oxyd und H_2O_2) durch Zerreiben der Persäure und Kochen. Dieses bräunlich blutrot gefärbte Hydrosol gab beim Altern keine Stäbchen. Die ultramikroskopisch ermittelte „Löslichkeit“ ist größer, und die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen ist größer als beim *Biltz*schen Hydrosol, dagegen ist die pro Coulomb überführte Menge V_2O_5 viel kleiner als beim *Biltz*schen Sol. Bei Verdünnung wird die Flüssigkeit farblos wie das *Biltz*sche Sol, aber in höheren Konzentrationen.

Neuere Literatur, in welcher die Arbeiten von *Ephraim. Ditte, Düllberg, Biltz, Müller, Wegelin, Freundlich, Zocher, Vorländer, Reinders, Kruyt, Diesselhorst, Hekma, Stübel, Wiegner, Magasanik* und *Gessner* zitiert sind, findet sich in der Arbeit von *Gessner* [Kolloidchem. Beihefte 19, 1 bis 85 (1924)]; siehe ferner die neuesten Arbeiten in einer bei *Reinders, Delft*, ausgeführten Inaugural-Dissertation von *van der Lee* 1926.

Gessner bringt in Übereinstimmung mit *Freundlich* die qualitative Zusammensetzung der Teilchen des *Biltz*schen Hydrosols durch folgendes Symbol zum Ausdruck (S. 79):



die des *Müllerschen* Hydrosols dagegen



147. Verschiedene kolloide Oxyde. (III. Aufl. Kap. 94 a.)

Von anderen kolloiden Oxyden seien erwähnt das Manganihydroxyd, dessen Adsorptionsfähigkeit von *van Bemmelen*¹ studiert worden ist, und das aus Alkalisulfaten mehr Alkali als Säuren aufnimmt. Ferner das wenig haltbare Kobaltoxyd, von *A. Müller*² hergestellt; Wismut-, Blei-, Ceri-, Kupferoxyd usw., die mannigfaltigen Oxyde der Platingruppe, von *L. Wöhler*, *Ruff* u. a. untersucht³.

Ehe auf die Besprechung der kolloiden Sulfide eingegangen wird, sollen noch einige eigentümliche Kolloide erwähnt werden, die in der analytischen Chemie eine gewisse Rolle spielen. Es ist bekannt, daß organische, hydroxylhaltige Körper die Fällung von Oxyden und Schwermetallen, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd usw., hindern. Diese Eigenschaft kommt z. B. dem Zucker, dem Glycerin usw. zu.

*Graham*⁴ hat nun durch Dialyse gezeigt, daß es sich hier um Kolloide handelt; das Oxyd resp. Saccharat bleibt auf der Membran und diffundiert nicht hindurch, während der Überschuß der krystalloiden Substanz wegdiffundiert.

Derartige Kolloide sind unter anderen von *Grimaux*⁵ dargestellt worden bei Verwendung von Mannit, Erythrit, Glycerin, Weinsäure usw. und Natron⁶. Der Dialysatorinhalt enthielt neben dem Oxyd auch kleine Mengen Alkali und organische Substanz, welche wahrscheinlich in Verbindung mit dem Oxyd als Schutzkolloid die Ausfällung des überschüssigen Oxyds verhinderte. Schutzkolloide dieser Art bewirken wohl die Wasserlöslichkeit des *Leaschen* kolloiden Silbers.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß diese mit Alkali hergestellten Hydrosole negativ geladene Teilchen enthalten.

¹ *van Bemmelen*: Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 324 bis 349, 379 bis 395 (1881).

² *A. Müller*: Koll.-Zeitschr. **2**, Suppl. I, S. VI bis VIII (1907); Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 315 (1908).

³ z. B. *L. Wöhler* und *W. Witzmann*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 323 bis 325 (1908). *O. Ruff* und *F. Bornemann*: Ibid. **65**, 429 bis 456 (1910) u. a.

⁴ *Th. Graham*: Liebigs Annalen **121**, 51 (1862).

⁵ *E. Grimaux*: Compt. rend. **98**, 1485 bis 1488; J. B. **1884**, 148.

⁶ *H. W. Fischer* hat in ähnlicher Weise negatives Eisenoxydsol hergestellt [Biochem. Zeitschr. **27**, 311 bis 325 (1910)].

IV. Kolloide Sulfide.

Die Eigenschaft der Sulfide der Schwermetalle, beim Auswaschen leicht durch Filter zu gehen, ist jedem Analytiker bekannt. Auf diesem Wege Historisches. werden gewöhnlich Zerteilungen erhalten, die in der Teilchengröße den Suspensionen nahestehen. Man kann Hydrosole der Sulfide aber gerade so wie die der Metalle in den verschiedensten Zerteilungsgraden herstellen, und je nachdem ein Forscher gröbere oder feinere Zerteilungen in der Hand hatte, beschrieb er sie als Suspensionen oder kolloide Lösungen.

Gerade diese Mannigfaltigkeit und die Möglichkeit, Sole mit groben, mikroskopisch sichtbaren Teilchen herzustellen, ferner die Kontinuität der Änderung der Eigenschaften mit abnehmender Teilchengröße hat zur Entdeckung der räumlichen Diskontinuität der Kolloidlösungen beigetragen. Größere Hydrosole.

So hat *Berzelius* die strohgelbe Flüssigkeit, welche man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in arsenige Säure erhält, zunächst als Lösung von Arsensulfid beschrieben; später aber fügte er die Bemerkung hinzu, daß diese Flüssigkeit wahrscheinlich als Suspension von Arsensulfid anzusehen sei, weil sie absetze¹.

*Schulze*² hingegen, welcher feinere und beständigere Zerteilungen in Händen hatte, die nicht mehr absetzten, bezeichnete sie als Lösungen und lieferte den Nachweis, daß dieselben als Hydrosole im Sinne *Grahams* aufzufassen seien. Die Flüssigkeiten waren im durchfallenden Licht durchaus klar, Feinere Hydrosole. konzentriertere zeigten im auffallenden Licht eine diffuse Zerstreuung, die *Schulze* als Fluoreszenz auffaßte. Mikroskopisch ließ sich darin nichts nachweisen.

Die kolloiden Sulfide bildeten das Ausgangsmaterial für eine Reihe physikalisch-chemischer Untersuchungen, die für die Entwicklung der Kolloidchemie wichtig geworden sind, insbesondere für das Studium der Koagulation. Am Arsensulfid wurde die Wertigkeitsregel entdeckt.

An demselben Sulfid machten *Picton* und *Linder*³ eine wichtige Entdeckung, und *Whitney* und *Ober*⁴ zeigten, daß die von einer bestimmten Menge Arsensulfid bei der Koagulation aufgenommenen Mengen von Kationen einander äquivalent sind.

¹ Dieses Absetzen ist im allgemeinen auf eine vorangegangene Vergrößerung der Teilchen durch Wachstum oder Koagulation zurückzuführen.

² *H. Schulze*: Journ. f. prakt. Chemie [2] 25, 431 bis 452 (1882).

³ *H. Picton* und *S. E. Linder*: Journ. Chem. Soc. 61, 114 bis 172 (1892); 67, 63 bis 74 (1895).

⁴ *W. R. Whitney* und *J. E. Ober*: Zeitschr. f. phys. Chemie 39, 630 bis 634 (1902).

Eigenschaften. Die Sulfidhydrosole sind in gut gereinigtem Zustande meist recht unbeständig; zuweilen sind selbst die verdünnten wenig haltbar. Die in ihnen enthaltenen Teilchen sind negativ geladen wie die Metalle. Ihre Farbe stimmt meist mit der des gefällten Sulfides überein. Gewöhnlich sind sie tiefbraun bis schwarz, dunkelolivgrün usw., andere sind gelb bis rot in verschiedenen Nuancen.

Die Elektrolytfällungen der Sulfidhydrosole wurden eingehend von *Freundlich* und seinen Mitarbeitern studiert¹.

Krystallisation der Sulfide. Aus der bekannten Mitteilung von *Haber*², ferner aus einer Untersuchung von *Böhm* und *Niclassen*³ entnehme ich noch folgendes: Kolloide Sulfide sind häufig krystallisiert; in den Hydrosolen bilden sich leichter Kryställchen der Sulfide als in den Gelen (die Ordnungsgeschwindigkeit übertrifft die Häufungsgeschwindigkeit). Relativ leicht krystallisieren die Teilchen in den Hydrosolen von Quecksilber-, Zink- und Cadmiumsulfid, kaum jedoch die von Arsensulfid, das nach der Methode von *Debye-Scherrer* geprüft, keine Interferenzringe zeigt.

Niederschläge, aus eiskühlten Zinksulfatlösungen mit Schwefelwasserstoff erhalten, enthalten nur so feine Kryställchen von ZnS , daß bei der Aufnahme lediglich zwei verbreiterte Ringe hervortreten. Die Fällung vergrößerte sich im Laufe der Zeit. Ähnliches wurde bei Cadmiumsulfid gefunden, das leichter krystallisiert. Bei Zimmertemperatur bildet sich ein gröberes Sulfid als bei Eiskühlung. Quecksilbersulfid gibt selbst bei Eiskühlung regulär krystallisierte Teilchen (*Metacinnabarit*), krystallisiert also von den betreffenden Sulfiden am leichtesten.

148. Kolloides Arsensulfid. (III. Aufl. Kap. 95.)

Historisches. Das Hydrosol des Arsensulfids war, wie erwähnt, schon *Berzelius* bekannt, ist aber erst von *Schulze* als Kolloidlösung näher charakterisiert worden. Es wurde von diesem Autor durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von arseniger Säure hergestellt. *Schulze* untersuchte die fällende Wirkung verschiedener Salze auf das Hydrosol und entdeckte dabei die nach ihm und *Hardy* benannte Wertigkeitsregel, wonach die Salze einwertiger Metalle die geringste fällende Wirkung, diejenigen der zweiwertigen Metalle eine viel höhere und die der dreiwertigen die höchste Wirkung haben. [Nach *Hardy* gilt diese Regel betreffs der fallenden Wirkung der Kationen für negative Kolloide, für positive dagegen eine ähnliche betreffs der Wertigkeit der Anionen. Wie schon erwähnt, gilt die Regel nicht allgemein, vgl. kolloides Eisenoxyd (*Duclaux*). Sie wird ferner in allen Fällen durchbrochen, wo organische Schutzkolloide eine Rolle spielen.] *Schulze* war bereits bekannt, daß man in konzentrierteren Lösungen gröbere Zerteilungen des As_2S_3 erhält als in verdünnteren.

¹ Vgl. *H. Freundlich*: Kapillarchemie.

² *F. Haber*: Über amorphe Niederschläge und krystallisierte Sole. Ber. 55, 1717 bis 1731 (1922), s. Kap. 74.

³ *J. Böhm* und *H. Niclassen* Über amorphe Niederschläge und krystallisierte Sole. Zeitschr. f. anorg. Chemie 132 (1923).

In der vortrefflichen Arbeit von *Picton* und *Linder* wurde gleichfalls eine wichtige Entdeckung am kolloiden Arsensulfid gemacht. Es wurde gezeigt, daß man von mikroskopischen Suspensionen bis zu Lösungen mit meßbarem osmotischen Druck und Diffusionsvermögen durch zunehmende Zerteilung der dispersen Phase gelangen kann. Suspensionen und Lösungen von As_2S_3

Picton und *Linder* stellten vier verschiedene Hydrosole von Arsensulfid dar, die sie As_2S_3 α , β , γ , δ nannten und von welchen α die größte Zerteilung, δ die feinste enthielt. In der Flüssigkeit α konnten sie Einzelteilchen im gewöhnlichen Mikroskop nachweisen, die sich in lebhafter *Brown-scher* Bewegung befanden; die Teilchen wurden dann beim Filtrieren durch Tonzellen von diesen zurückgehalten, ebenso wie die der nächstfolgenden Zerteilungen. Arsensulfid δ dagegen passierte Tonfilter, ohne von ihnen zurückgehalten zu werden, und die Lösungen zeigten Diffusionsvermögen und osmotischen Druck.

In dieser Versuchsreihe ist zum-ersten Male der Nachweis geliefert worden, daß die Hydrosole mit abnehmender Teilchengröße mehr und mehr die Eigenschaften der krystalloiden Lösungen annehmen: zunehmende Homogenität, zunehmendes Diffusionsvermögen und meßbaren osmotischen Druck. Aber selbst die feinsten Zerteilungen von *Picton* und *Linder* erwiesen sich als optisch inhomogen.

Picton und *Linder* zeigten ferner, daß bei Elektrolytfällungen ein Teil der fällenden Ionen vom Niederschlag aufgenommen wird, bei Arsensulfid z. B., das negativ geladen ist, die Kationen. Elektrolytfällung.

Verwendet man Chlorcalcium zur Fällung, so werden Calciumionen vom Niederschlag aufgenommen, und eine dem Calcium äquivalente Menge Wasserstoffionen bleibt in der Lösung (Salzsäure)¹. Das Calcium ist aus dem Niederschlag durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernen, dagegen läßt es sich durch Barium substituieren und dieses wieder durch Strontium oder Kalium. (Ähnliches hat *van Bemmelen* schon viel früher bezüglich der Kolloide des Ackerbodens gefunden.) Aufnahme von Kationen.

Withney und *Ober* zeigten dann, daß die bei der Fällung von einer bestimmten Menge Arsensulfid aufgenommenen Quantitäten Calcium, Strontium, Barium, Kalium einander äquivalent sind¹. Dieses Resultat ist theoretisch wichtig, weil man in den bei der Fällung aufgenommenen und vom Sulfid festgehaltenen Mengen von Kationen ein Maß für die elektrische Ladung der Ultramikronen erblicken kann. Es ist klar, daß zum Ausgleich der negativen Ladungen von je einem Liter eines bestimmten Hydrosols stets äquivalente Mengen verschiedener Kationen gebraucht werden. Diese sind es auch, die in den Niederschlag eingehen und von ihm nicht durch Waschen entfernt, sondern nur durch Substitution ersetzt werden können. Äquivalenz.

Bei der Herstellung von kolloidem Arsensulfid zeigen sich, wie *Vorländer*² dargetan hat, eigentümliche Verzögerungserscheinungen. Durch Vermischen von geeignet verdünntem Schwefelwasserstoffwasser mit überschüssiger arse- Verzögerung der Bildung von As_2S_3 .

¹ Vgl. Kap. 61 b u. c.

² *D. Vorländer* und *R. Häberle*; Ber. 46, 1612 bis 1628 (1913).

niger Säure (5 ccm n_{10} -As₂O₃ und 5 bis 15 ccm n_{100} -Schwefelwasserstofflösung in 300 ccm Wasser) erhält man eine farblose Lösung, welche nach einigen Sekunden plötzlich gelb wird. Bei stärkerer Verdünnung wird die farblose Lösung beständiger, wenn das zur Verdünnung dienende Wasser frei von Sauerstoff und Kohlensäure ist. Sowohl Mineralsäuren wie Essigsäure und Weinsäure machen die farblose Lösung sofort gelb. Die Gelbfärbung entsteht beim Einleiten von Kohlensäure, nicht aber bei Zusatz von Kochsalz und Natriumacetat. Impfen mit Arsensulfidhydrosol erwies sich als wirkungslos.

Farblose Systeme. Zur Prüfung der Frage, ob in dieser farblosen Lösung Schwefelwasserstoff und arsenige Säure in Form einer farblosen Verbindung oder unverbunden vorhanden sind, wurde Wasserstoff durch die Mischung geleitet, zugleich der verflüchtigte Schwefelwasserstoff in Silbernitratlösung aufgefangen und bestimmt. Aus der farblosen Lösung ließen sich in 24 Stunden nur 11 Proz. des Schwefelwasserstoffs bei Zimmertemperatur abblasen, während aus Schwefelwasserstoffwasser sich sämtlicher Schwefelwasserstoff leicht entfernen läßt.

Arsensulfidlösung reagiert sehr schnell mit verdünnten Silber-, Kupfer- und Bleisalzen unter Bildung der betreffenden Sulfide. Die nach Entfernen von Schwefelwasserstoff aus dem Arsensulfidhydrosol mit Wasserstoff und Fällern des Arsensulfids mit Säuren über demselben stehende Flüssigkeit reagiert nicht mit Jod, enthält also keine freie arsenige Säure. Wohl aber reagiert der Niederschlag mit Jodlösung¹.

149. Andere Sulfidhydrosole. (III. Aufl. Kap. 96.)

Von *Spring*² und *Winssinger*³, *Schneider*⁴ u. a. sind Hydrosole zahlreicher Sulfide der Schwermetalle hergestellt worden. Man kann hauptsächlich drei Wege der Darstellung unterscheiden.

1. Fällen des Sulfids und Waschen desselben mit Wasser; die Peptisation erfolgt mit Hilfe von Schwefelwasserstoff. Diese Methode hat nicht immer einen günstigen Erfolg, da die Sulfide noch mehr als die Oxyde Neigung haben, sich in dichter Form abzuscheiden. Sie sind dann nicht mehr peptisierbar. Hierin nehmen sie eine Mittelstellung zwischen Oxyden und Metallen ein, und damit steht auch die Ähnlichkeit ihrer Reaktion mit denjenigen der Metalle in Zusammenhang. Hier wie dort wird man annehmen, daß die Molekularattraktion zwischen den entladenen Ultramikronen bei sehr starker Teilchenannäherung der Peptisation hinderlich ist.

2. Ein zweiter Weg ist von *Winssinger* angegeben worden. Es werden sehr verdünnte Lösungen der Metallsalze mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der bei der Reaktion sich bildende Elektrolyt, z. B. Salzsäure, wird auf so niedriger Konzentration gehalten, daß er nicht mehr koagulierend wirkt.

¹ Über Reaktionen der kolloiden Sulfide mit anderen Kolloiden s. *Freundlich*: Kapillar-chemie. Leipzig 1922.

² *W. Spring* und *G. v. Boeck*: Bulletin de la Soc. chim. [2] 48, 165 bis 170 (1887).

³ *C. Winssinger*: Ibid. [2] 49, 452 bis 457 (1888).

⁴ *E. A. Schneider*: Ber. 24, 2241 bis 2247 (1891).

3. Der dritte Weg ist vor allem von *Lottermoser*¹ angewendet worden zur Herstellung von konzentrierten Sulfidlösungen. Man verwendet wenig dissoziierende Salze der Metalle resp. solche, deren Zersetzungsprodukte nur in geringerem Grade der Dissoziation unterliegen und daher keine ausgesprochenen Elektrolytfällungen bewirken und leitet in ihre Lösungen Schwefelwasserstoff ein. Es wurden von *Lottermoser*¹ z. B. konzentriertere Lösungen von Quecksilbersulfid durch Anwendung von Quecksilbercyanid hergestellt oder solche von Kupfersulfid durch Zersetzung von Glykokollkupfer mit Schwefelwasserstoff.

Die Behandlung von Oxyden mittels Schwefelwasserstoff, bei welcher Reaktion sich Wasser bildet, also kein fällender Elektrolyt, ist schon am Beispiel des Arsensulfids erläutert worden.

Kolloides Antimonsulfid wurde von *Schulze*² erhalten durch Behandlung von Brechweinsteinlösung mittels Schwefelwasserstoff oder von Lösungen von Antimonoxyd in Weinsäure mittels Schwefelwasserstoff. Kolloides Antimonsulfid ist orangerot gefärbt und kann so fein zerteilt werden, daß es im auffallenden wie im durchfallenden Licht vollkommen klar erscheint.

Kolloides Cadmiumsulfid gewinnt *Prost*³ aus dem Cadmiumsulfidniederschlag, den er durch vollständige Fällung einer ammoniakalischen Cadmiumsulfatlösung mit Schwefelwasserstoff erhält. Der gut gewaschene, in Wasser suspendierte Niederschlag geht beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff allmählich in Lösung. Man erhält so schön gelbe Lösungen, welche im auffallenden Licht diffuse Zerstreuung zeigen.

¹ *A. Lottermoser*: Journ. f. prakt. Chemie [2] 75, 293 bis 306 (1907).

² *H. Schulze*: Journ. f. prakt. Chemie [2] 27, 320 bis 332 (1883).

³ *E. Prost*: Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 14, 321 bis 324 (1887).

V. Kolloide Salze.

Ebenso wie schwer lösliche Metalle, Sulfide, Oxyde können auch die meisten anderen schwer löslichen Körper in kolloider Form erhalten werden. Wichtig sind die kolloiden Salze, die ebensowohl als Hydrosole wie als Hydrogele dargestellt werden können.

*Graham*¹ erhält kolloides Ferrocyankupfer durch Auflösen des braunen Niederschlags von Ferrocyankupfer in oxalsaurem Ammon und darauffolgende Dialyse. In ähnlicher Weise wird auch kolloides Berlinerblau nach *Graham* hergestellt.

Schneider hat ein kolloides Ferriphosphat als Hydrosol gewonnen, *Lottermoser* und *E. v. Meyer* kolloides Halogensilber und *Lottermoser* allein eine ganze Reihe von schwer löslichen Salzen. Später ist die Zahl derselben durch *von Weimarn* stark vermehrt worden.

150. Kolloides Halogensilber. (III. Aufl. Kap. 97.)

Hydrosole von Chlor-, Brom-, Jodsilber wurden von *Lottermoser* und *E. v. Meyer* erhalten durch Behandeln von kolloidem Silber mit den betreffenden Halogenen. Sie erwiesen sich als sehr empfindlich gegen Elektrolytzusätze.

Halogensilber nach *Lottermoser*. Eine andere, theoretisch interessante Methode, kolloides Halogensilber darzustellen, ist von *Lottermoser*² ausgearbeitet worden. Sie beruht auf der Einwirkung von Silbernitrat auf die Halogensalze der Alkalimetalle. Auf diese Art sind von ihm Hydrosole von Bromsilber, Jodsilber, Chlorsilber, Cyansilber, ferner das Silberferro- und -ferricyanid, Silberphosphat und -arsenat hergestellt worden.

Von besonderem Werte ist, daß *Lottermoser* die Reaktionen messend verfolgt hat.

a) Versuchsanordnung. $\frac{n}{10}$ - bis $\frac{n}{50}$ -Silbernitratlösungen wurden mit ebenso verdünnten Lösungen von Bromkalium, Jodkalium unter Umschütteln gemischt, oder es wurden, umgekehrt, gemessene Mengen von Halogensalzlösungen mit Silbernitrat versetzt, dessen Lösung sich in einer Bürette befand. In letzterem Falle ist das Vorwalten des Halogenions erforderlich, um ein Hydrosol zu erhalten, in ersterem das Vorwalten des Silberions. Kurz vor Erreichung der Äquivalenz beginnt die Fällung einzutreten, die mit Erreichen des Endpunktes vollständig wird³.

¹ *Th. Graham*: *Liebigs Annalen* **121**, 48 (1862). Weitere Zitate s. III. Aufl.

² *A. Lottermoser*: *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **72**, 39 bis 56 (1905); **73**, 374 bis 382 (1906).

³ Eine Erscheinung, die beim Titrieren oft beobachtet werden kann.

Als Beispiel möge folgender Versuch dienen:

1. In ein Kölbchen (Fig. 52) werden 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodkaliumlösung gebracht, in eine Bürette eine $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung gefüllt. Man läßt unter kräftigem Umschütteln das Silbernitrat allmählich in den Kolben einfließen und beobachtet dabei, daß das sich bildende Jodsilber als Hydrosol in kolloider Lösung verbleibt. Mit zunehmendem Silbergehalt vermehrt sich die Opaleszenz des Hydrosols, und kurz vor Verbrauch der Jodionen hat man ein milchig getrübbtes, nicht sehr beständiges Hydrosol des Jodsilbers vor sich. Erst wenn 49,5 ccm Silbernitrat hinzugefügt worden sind, tritt Bildung eines käsigen Niederschlages ein; bei 50 ccm Silbernitrat ist die Fällung vollständig. Setzt man überschüssiges Silbernitrat zu dem Gel, so nimmt dieses 0,1 Proz. seines Gewichts an Silbernitrat auf¹.

2. Man kann auch umgekehrt verfahren, d. h. die Jodkaliumlösung aus der Bürette zur Silbernitratlösung fließen lassen. Die Erscheinungen sind ganz analog, doch zeigt sich ein ganz bemerkenswerter Unterschied: im ersten Fall, bei Überwiegen des Halogenions, sind die Ultramikronen des Hydrosols negativ geladen; im zweiten, bei Überschuß des Silberions, positiv. Die beiden Hydrosole von Jodsilber fallen sich gegenseitig aus, wie das bei entgegengesetzt geladenen Kolloiden im allgemeinen der Fall ist.

Unter Benutzung der weiter oben (vgl. Theorie der Peptisation Kap. 61) eingeführten Formelbilder läßt sich dieses Verhalten ohne weiteres erklären.

b) Theorie. Nehmen wir zunächst an, das Jodkalium befinde sich im Überschuß (Versuchsanordnung 1). Nach der Formel $\text{Ag}^+ + \text{J}' \rightarrow \text{AgJ}$ bildet sich schwer lösliches Jodsilber; dasselbe bleibt zunächst in ultramikroskopischer Zerteilung in der Flüssigkeit.

Die oben erwähnte elektrische Ladung der Ultramikronen ist hier wie in den meisten Fällen zurückzuführen auf Ionenadsorption. Von vornherein ist zu erwarten, daß alle vorhandenen Ionengattungen adsorbiert werden (K' , NO_3 , J' , in Spuren auch Ag' und andere). Uns interessiert aber nur die Adsorption desjenigen Ions, das vorwiegend aufgenommen wird und den Ultramikronen die negative Ladung erteilt. Es ist kaum zu bezweifeln, daß

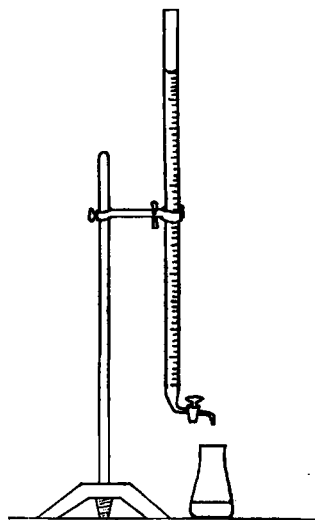
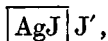


Fig. 52.

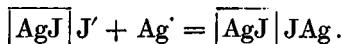
¹ Diese Sorption dürfte in Zusammenhang stehen mit der Bildung eines Komplexsalzes Ag_2JNO_3 an der Oberfläche der Primärteilchen, sie reicht aber nicht aus, um das Gel zu peptisieren; das Salz kann durch Auswaschen nicht entfernt werden und hat bei der Atomgewichtsbestimmung des Jods früher Schwierigkeiten bereitet, ferner bedingt die Anwesenheit von Silbernitrat auch Sensibilisierung des Jodsilbers, so daß es sich im Licht schwärzt im Gegensatz zu reinem Jodsilber. Diese Umstände dürfen bei der Gewichtsanalyse nicht außer acht gelassen werden.

diese Eigenschaft dem Jodion¹ zukommt, denn die Koagulation und Entladung der Teilchen tritt gerade dann ein, wenn dasselbe (praktisch) aufgebraucht ist.

Wir können uns also das elektrisch geladene ultramikroskopische Jodsilberteilchen durch folgendes Bild veranschaulicht denken:



wobei noch unbestimmt bleibt, wieviel Jodionen dem Teilchen die Ladung erteilen. Anfangs, bei großem Überschuß von J', wird jedenfalls mehr J' pro Gramm disperser Phase sorbiert sein als gegen Ende. Die bei der Titration eintretende völlige Entladung der Teilchen, die der Koagulation am Endpunkt der Reaktion zugrunde liegt, kann etwa so dargestellt werden:



Beim Vorwalten von Silbernitrat (Versuchsanordnung 2) werden positive Jodsilbersole erhalten, also wenn JK in überschüssiges Silbernitrat einfließt. Aus demselben Grunde wie oben wird man hier eine Aufnahme von Ag' durch die Ultramikronen annehmen und damit die positive Ladung der Teilchen wie ihre Koagulation nach Verbrauch des Silbernitrats erklären. Ausführlicheres über diesen Gegenstand siehe III. oder IV. Auflage Kap. 97.

Verfasser verweist zudem auf *Fajans* eingehende Theorie, V. Aufl. Kap. 67, die mit der erwähnten in bestem Einklang steht.

Beständigkeit der Halogensilbersole. Die nach obigem Verfahren gewonnenen Hydrosole sind nicht sehr beständig; sie koagulieren fast immer nach einiger Zeit, ihre Teilchen vereinigen sich allmählich zu größeren, die absetzen. Da der nach der Koagulation vorhandene Bodensatz keine merkliche elektrische Ladung besitzt, so muß bei der Teilchenvereinigung oder vorher Entladung der Ultramikronen erfolgt sein, was entweder auf Abgabe der adsorbierten oder Aufnahme äquivalenter Mengen entgegengesetzt geladener Ionen zurückgeführt werden kann.

Kolloides Bromsilber und andere Salze. Nach demselben Verfahren wie kolloides Chlorsilber und Jodsilber hat *Lottermoser* auch Hydrosole von Bromsilber hergestellt. Diese sind, wenn konzentriert, sehr stark milchig getrübt und zeigen ultramikroskopisch die disperse Phase in Form lebhaft bewegter, sehr heller Teilchen.

Daß man auch Hydrosole von Jodsilber mit amikroskopischen Teilchen herstellen kann, hat Verfasser 1902 gezeigt. Man erhält sie durch Mischen sehr verdünnter Lösungen von Silbernitrat und Jodkalium. Es lassen sich an ihnen sehr schön die zeitlichen Veränderungen der Hydrosole, der Übergang der Amikronen in Submikronen beobachten². Im allgemeinen werden die Hydrosole um so beständiger und feinkörniger, je schwerer löslich das Silbersalz ist. In ähnlicher Weise wie die Hydrosole von Halogensilber hat *Lottermoser* auch die Sole von Ferro- und Ferricyansilber, Silberphosphat und -arsenat bekommen. Geschütztes kolloides Jodsilber wird gegenwärtig auch in den Handel ge-

¹ *Lottermoser* hat auch gefunden, daß dieses aus dem Hydrosol durch Dialyse besonders schwer zu entfernen ist; man kann natürlich auch die Aufnahme des Komplexions AgJ_2 , das dem Salze KAgJ_2 zugrunde liegt, annehmen, wie denn Komplexionen häufig leichter aufgenommen werden als die einfachen Ionen. Die Entladung im Endpunkt ist dann durch die Reaktion $\boxed{\text{AgJ}} \text{AgJ}_2 + \text{Ag}' = \boxed{\text{AgJ}} \text{AgJ}_2 \text{Ag}$ darzustellen.

² *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide 1905, S. 149.

bracht. *J. Voigt* berichtet über sehr beachtenswerte therapeutische Erfolge bei der Behandlung von Gelenkrheumatismus und Arthritis deformans mit kolloidem Jodsilber¹.

151. Die Photohaloide. (III. Aufl. Kap. 98.)

Im Anschluß an das kolloide Halogensilber mögen noch die Photohaloide kurz besprochen werden:

Halogensilber wird durch längere Belichtung geschwärzt. Aber auch durch kurze Einwirkung des Lichts erhält es bekanntlich die Eigenschaft, bei nachträglicher Behandlung mit geeigneten Reduktionsmitteln sich zu schwärzen und zu metallischem Silber reduziert zu werden. Darauf beruht die Photographie. Die vollständig weiß bleibende belichtete Platte enthält das latente Bild, wie man zu sagen pflegt, und die Substanz des latenten Bildes ist seit langem ein Streitpunkt der wissenschaftlichen Photographie.

Man weiß, daß Licht aus Bromsilber Brom abscheidet und daß dabei teilweise Reduktion eintritt. Ob aber die Reduktion bis zu Silber führt oder nur bis zu Subbromid, das bildete den Gegenstand der Meinungsverschiedenheiten.

Die Entwicklung dieses Streites ist in der III. oder IV. Auflage Kap. 98, S. 296 bis 299 kurz dargestellt unter Bezugnahme auf die Arbeiten von *Lea*, *Baur*, *Abegg*, *Eder*, *Guntz*, *Luther*, *Wöhler* und *Rodewald*, *Heyer*, *Weiss*, *Lorenz*, *Lüppo-Cramer*, *Zsigmondy*, *Lorenz* und *Hiege* usw. Da dieser Gegenstand in der Monographie von *R. Lorenz* und *Eitel*², „Pyrosole, das kolloide Phänomen in der glühend flüssigen Materie und seine Erstarrungszustände unter Berücksichtigung des latenten photographischen Bildes“ eingehend bis in die allerneueste Zeit verfolgt ist, da daselbst die Anschauungen der verschiedenen Forscher kritisch behandelt, ferner ihre Publikationen ausführlich referiert und mit zahlreichen Illustrationen und Tafeln belegt sind, so möge hier die Wiedergabe des allerwichtigsten genügen. Danach ist die Existenz von Subhaloiden, abgesehen von denen des Ag_2F , nicht nur unwahrscheinlich, sondern für die Theorie des latenten photographischen Bildes ganz überflüssig. Die *Abeggsche* Silberkeimtheorie erklärt die Erscheinungen vollkommen ausreichend und steht mit den Beobachtungen in bestem Einklang.

Untersuchungen von Lorenz

Die Photohaloide können als kolloide Gemenge von Halogensilber mit Silber angesehen werden, sie sind gewissermaßen Analoga des *Cassiusschen* Purpurs, und die verschiedenen Färbungen, welche bei ihnen auftreten, sind auf die mannigfaltigen Färbungen des feinzerteilten Silbers zurückzuführen. Auch zur Erklärung der Unmöglichkeit, das Silber aus Photohaloiden durch konzentrierte Salpetersäure vollständig zu extrahieren, genügt die Annahme eines kolloiden Gemenges von Halogensilber und Silber.

Die Wirkung der Silberkeime bei der Entwicklung des Bildes ist durchaus der der Goldkeime bei der Herstellung von Goldhydrosolen analog, worüber

¹ Therapie der Gegenwart, Juli 1919 und Biochem. Zeitschr. 89, Heft 3 und 4.

² *R. Lorenz* und *W. Eitel*: Bd. 4 der Monographiensammlung „Kolloidforschung in Einzeldarstellungen“ von *R. Zsigmondy*. Leipzig 1926.

in Kap. 83 berichtet wurde. Die Silberkeime können übrigens auch durch Goldkeime ersetzt werden.

Der enge Zusammenhang dieses Erscheinungsgebietes mit den Pyrosolen und Pyronepheliten ist in dem erwähnten Werk von *Lorenz* gleichfalls dargelegt.

Vom Standpunkt der modernen Atomtheorie aus ist dieses Gebiet von *A. Magnus*¹ beleuchtet worden.

Über das latente photographische Bild findet man Ausführliches in Abschnitt VI und über die Beziehungen der Photohaloide des Silbers zu den durch Strahlung erhaltenen Metallnebeln (Luminophore) in Abschnitt V der Monographie von *Lorenz* und *Eitel*.

Man kann nach den gewonnenen Erfahrungen zusammenfassend urteilen: Die für die allgemeine Chemie sehr interessante Frage ist zugunsten der kolloidchemischen Auffassung entschieden.

Es sei hier noch auf die sehr interessanten Beobachtungen von *Weigert*² verwiesen, wonach farbiges linear polarisiertes Licht auf photographischem Auskopierpapier dichroitische Farben hervorruft. Man kann also die Polarisationssebene des Lichtes in bezug auf ihre Richtung photographisch festlegen und isotrope Schichten durch Bestrahlung doppelbrechend machen. Dieser neue Effekt ist auf eine mechanische Wirkung des Lichtes auf die Silberteilchen zurückzuführen, und man kann in ihm einen neuen Beweis gegen die Annahme verschieden färbender Subhaloide erblicken.

152. Kolloide Ferrocyanide. (III. Aufl. Kap. 99.)

In einfachster Weise erhält man die kolloiden Ferrocyanide durch Ein-
gießen verdünnter Lösungen von Schwermetallsalzen in eine Lösung von Ferrocyan-
kalium. Das *Grahamsche* Verfahren³, welches auf dem Auflösen der
gefällten Ferrocyanide in Ammoniumoxalat beruht, ist von geringerem Inter-
esse. Diese Hydrosole zeigen im allgemeinen dieselbe Farbe wie die aus ihnen
hergestellten Hydrogele, erscheinen zuweilen vollkommen homogen, zuweilen
erfüllt mit mehr oder weniger lebhaft gefärbten Ultramikronen.

Da das Verhalten der kolloiden Ferrocyanide für die analytische Chemie
Bedeutung hat, sollen zwei derselben eingehender besprochen werden.

A. Kolloides Berlinerblau.

Titration
von Ferrocyan-
kalium mit
FeCl₃.

Reaktion a. Läßt man aus einer Bürette unter Umschütteln der Flüssig-
keit allmählich $\frac{n}{10}$ -Ferrichloridlösung⁴ in eine gleichfalls $\frac{n}{10}$ -Ferrocyan-
kaliumlösung einfließen, so bemerkt man zunächst ein Verschwinden des mit den
einfallenden Tropfen sich bildenden Berlinerblaus unter Grünfärbung der
Flüssigkeit⁵. Bei weiterem Zufließenlassen des Ferrichlorids tritt allmäh-

¹ *A. Magnus*: Nachtrag zu II. Subhaloide des genannten Werkes von *Lorenz* und *Eitel*.

² *Fr. Weigert*: Verh. d. phys. Ges. XXI, 480 und 615 (1919).

³ *Th. Graham*: Liebigs Annalen 121, 48 (1862).

⁴ Die für diesen Versuch verwendete Ferrichloridlösung muß ohne Erwärmen frisch
bereitet sein; gealterte oder erwärmte Lösung ist nicht unbedeutend hydrolysiert.

⁵ Über die Grünfärbung wird weiter unten berichtet.

lich sich verstärkende Blaufärbung der Lösung ohne Abscheidung eines Niederschlages ein; schließlich, wenn mehr als $\frac{9}{10}$ der dem K⁺ äquivalenten Menge Ferrisalz zugesetzt sind, koaguliert die Lösung, und man erhält einen blauen Niederschlag. Siehe Tab. 36.

Tabelle 36.
30 ccm $\frac{n}{10}$ -K₄FeCy₆ titriert mit $\frac{n}{10}$ -FeCl₃.

Ferrichlorid	Beobachtungen
3 ccm	Blaue Lösungen, verbreiten sich gleichmäßig auf Fließpapier.
9 "	
15 "	
20 "	
26 "	
27 "	Dasselbe, ein Teil ist gefällt.
27,5 "	Ebenso.
28 "	Das meiste Berlinerblau ist gefällt.
29 "	Alles gefällt; im Filtrat weder Fe ⁺⁺⁺ noch FeCy ₆ ⁺⁺⁺⁺ nachweisbar; der ausgewaschene Niederschlag löst sich im Wasser ganz auf.
30,2 "	Alles gefällt; im Filtrat Spuren von Fe ⁺⁺⁺ mit Rhodankalium nachweisbar; der ausgewaschene Niederschlag löst sich nicht mehr im Wasser.
31 "	Desgleichen; deutliche Fe ⁺⁺⁺ -Reaktion im Wasser.

Der nach dem Wegwaschen des gebildeten Kaliumchlorids in Wasser lösliche Niederschlag enthält noch Kalium. Dieses Kalium läßt sich bei weiterem Hinzufügen von Ferrichlorid durch Eisen ersetzen, wobei unter Verlust der Wasserlöslichkeit das gewöhnliche Berlinerblau Fe₄^{III}(Fe^{II}Cy₆)₃ entsteht. Fügt man noch mehr Ferrichlorid hinzu, so läßt sich dieses im Filtrat nachweisen.

Wir haben hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei dem von *Lottermoser* untersuchten Falle der Titration von Jodkalium durch Silbernitrat: Wie bei diesem zunächst Solbildung, dann Fällung des Niederschlages noch vor dem Reaktionsendpunkt. Zum Unterschied von Jodsilber sind hier die Hydrosole bei Überschuß des Alkalisalzes viel feiner und stabiler. Man kann hier als aufladendes Ion das Ferrocyanion annehmen [Berl. Blau] FeCy₆⁺⁺⁺⁺ oder, wenn man will, das Anion des intermediär gebildeten löslichen Berlinerblaus¹ (KFeFeCy₆): [Berl. Blau] FeCy₆Fe'. Durch beide Formeln erklärt sich die Solbildung und negative Ladung der Teilchen.

Daß Fällung eintritt, ehe die Reaktion² zu Ende gegangen ist, erklärt sich aus der fällenden Wirkung des gebildeten Kaliumchlorids. Die Ultramikronen werden teilweise durch K⁺-Aufnahme entladen, und Kaliumion geht in den Niederschlag; dieser ist, solange er genug Kalium enthält, wasserlöslich; auch ist ja zur Fällung nicht die Erreichung des isoelektrischen Punktes nötig, sie kann also eintreten, bevor die disperse Phase ganz entladen ist.

¹ Ob das lösliche Berlinerblau der Lehrbücher der Chemie wirklich ein chemisches Individuum ist, müßte erst eine eingehende Untersuchung erweisen. *Tg. A. Gutbier*: Lehrbuch der qual. Analyse, Stuttgart 1921.

² $3 \text{ K}_4\text{FeCy}_6 + 4 \text{ FeCl}_3 = \text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3 + 12 \text{ KCl}$.

in Kap. 83 berichtet wurde. Die Silberkeime können übrigens auch durch Goldkeime ersetzt werden.

Der enge Zusammenhang dieses Erscheinungsgebietes mit den Pyrosolen und Pyronepheliten ist in dem erwähnten Werk von *Lorenz* gleichfalls dargelegt.

Vom Standpunkt der modernen Atomtheorie aus ist dieses Gebiet von *A. Magnus*¹ beleuchtet worden.

Über das latente photographische Bild findet man Ausführliches in Abschnitt VI und über die Beziehungen der Photohaloide des Silbers zu den durch Strahlung erhaltenen Metallnebeln (Luminophore) in Abschnitt V der Monographie von *Lorenz* und *Eitel*.

Man kann nach den gewonnenen Erfahrungen zusammenfassend urteilen: Die für die allgemeine Chemie sehr interessante Frage ist zugunsten der kolloidchemischen Auffassung entschieden.

Es sei hier noch auf die sehr interessanten Beobachtungen von *Weigert*² verwiesen, wonach farbiges linear polarisiertes Licht auf photographischem Auskopierpapier dichroitische Farben hervorruft. Man kann also die Polarisationssebene des Lichtes in bezug auf ihre Richtung photographisch festlegen und isotrope Schichten durch Bestrahlung doppelbrechend machen. Dieser neue Effekt ist auf eine mechanische Wirkung des Lichtes auf die Silberteilchen zurückzuführen, und man kann in ihm einen neuen Beweis gegen die Annahme verschieden färbender Subhaloide erblicken.

152. Kolloide Ferrocyanide. (III. Aufl. Kap. 99.)

In einfachster Weise erhält man die kolloiden Ferrocyanide durch Eingießen verdünnter Lösungen von Schwermetallsalzen in eine Lösung von Ferrocyan-kalium. Das *Grahamsche* Verfahren³, welches auf dem Auflösen der gefällten Ferrocyanide in Ammoniumoxalat beruht, ist von geringerem Interesse. Diese Hydrosole zeigen im allgemeinen dieselbe Farbe wie die aus ihnen hergestellten Hydrogele, erscheinen zuweilen vollkommen homogen, zuweilen erfüllt mit mehr oder weniger lebhaft gefärbten Ultramikronen.

Da das Verhalten der kolloiden Ferrocyanide für die analytische Chemie Bedeutung hat, sollen zwei derselben eingehender besprochen werden.

A. Kolloides Berlinerblau.

Titration
von Ferrocyan-
kalium mit
FeCl₃.

Reaktion a. Läßt man aus einer Bürette unter Umschütteln der Flüssigkeit allmählich $\frac{n}{10}$ -Ferrichloridlösung⁴ in eine gleichfalls $\frac{n}{10}$ -Ferrocyan-kalium-lösung einfließen, so bemerkt man zunächst ein Verschwinden des mit den einfallenden Tropfen bildenden Berlinerblaus unter Grünfärbung der Flüssigkeit⁵. Bei weiterem Zufließenlassen des Ferrichlorids tritt allmäh-

¹ *A. Magnus*: Nachtrag zu II. Subhaloide des genannten Werkes von *Lorenz* und *Eitel*.

² *Fr. Weigert*: Verh. d. phys. Ges. XXI, 480 und 615 (1919).

³ *Th. Graham*: Liebigs Annalen 121, 48 (1862).

⁴ Die für diesen Versuch verwendete Ferrichloridlösung muß ohne Erwärmen frisch bereitet sein; gealterte oder erwärmte Lösung ist nicht unbeträchtlich hydrolysiert.

⁵ Über die Grünfärbung wird weiter unten berichtet.

lich sich verstärkende Blaufärbung der Lösung ohne Abscheidung eines Niederschlages ein; schließlich, wenn mehr als $\frac{9}{10}$ der dem K' äquivalenten Menge Ferrisalz zugesetzt sind, koaguliert die Lösung, und man erhält einen blauen Niederschlag. Siehe Tab. 36.

Tabelle 36.
30 ccm $\frac{n}{10}$ -K₄FeCy₆ titriert mit $\frac{n}{10}$ -FeCl₃.

Ferrichlorid	Beobachtungen
3 ccm	} Blaue Lösungen, verbreiten sich gleichmäßig auf Fließpapier.
9 "	
15 "	
20 "	
26 "	
27 "	Dasselbe, ein Teil ist gefällt.
27,5 "	Ebenso.
28 "	Das meiste Berlinerblau ist gefällt.
29 "	Alles gefällt; im Filtrat weder Fe ^{III} noch FeCy ₆ ^{'''} nachweisbar; der ausgewaschene Niederschlag löst sich im Wasser ganz auf.
30,2 "	Alles gefällt; im Filtrat Spuren von Fe ^{III} mit Rhodankalium nachweisbar; der ausgewaschene Niederschlag löst sich nicht mehr im Wasser.
31 "	Desgleichen; deutliche Fe ^{III} -Reaktion im Wasser.

Der nach dem Wegwaschen des gebildeten Kaliumchlorids in Wasser lösliche Niederschlag enthält noch Kalium. Dieses Kalium läßt sich bei weiterem Hinzufügen von Ferrichlorid durch Eisen ersetzen, wobei unter Verlust der Wasserlöslichkeit das gewöhnliche Berlinerblau Fe₄^{III} (Fe^{II}Cy₆)₃ entsteht. Fügt man noch mehr Ferrichlorid hinzu, so läßt sich dieses im Filtrat nachweisen.

Wir haben hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei dem von *Lottermoser* untersuchten Falle der Titration von Jodkalium durch Silbernitrat: Wie bei diesem zunächst Solbildung, dann Fällung des Niederschlages noch vor dem Reaktionsendpunkt. Zum Unterschied von Jodsilber sind hier die Hydrosole bei Überschuß des Alkalisalzes viel feiner und stabiler. Man kann hier als aufladendes Ion das Ferrocyanion annehmen [Berl. Blau FeCy₆^{'''} oder, wenn man will, das Anion des intermediär gebildeten löslichen Berlinerblaus¹ (KFeFeCy₆) : [Berl. Blau FeCy₆Fe'. Durch beide Formeln erklärt sich die Solbildung und negative Ladung der Teilchen.

Daß Fällung eintritt, ehe die Reaktion² zu Ende gegangen ist, erklärt sich aus der fällenden Wirkung des gebildeten Kaliumchlorids. Die Ultramikronen werden teilweise durch K'-Aufnahme entladen, und Kaliumion geht in den Niederschlag; dieser ist, solange er genug Kalium enthält, wasserlöslich; auch ist ja zur Fällung nicht die Erreichung des isoelektrischen Punktes nötig, sie kann also eintreten, bevor die disperse Phase ganz entladen ist.

¹ Ob das lösliche Berlinerblau der Lehrbücher der Chemie wirklich ein chemisches Individuum ist, müßte erst eine eingehende Untersuchung erweisen. *Tg. A. Gutbier*: Lehrbuch der qual. Analyse, Stuttgart 1921.

² $3 \text{ K}_4\text{FeCy}_6 + 4 \text{ FeCl}_3 = \text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3 + 12 \text{ KCl}$.

Titration von FeCl_3 . Reaktion b. Werden umgekehrt 30 ccm $\frac{n}{10}$ -Ferrichlorid mit $\frac{n}{10}$ -Ferrocyankaliumlösung titriert, so erhält man nach vorübergehender Grünfärbung (Mischfarbe) bald eine blaue Suspension von Berlinerblau, das sich vermehrt, bis etwas über 29 ccm Ferrocyankalium zugesetzt sind. Dann ist kein Eisenchlorid mehr im Filtrat nachweisbar. Auch hier wird also das zu titrierende Ion aufgebraucht, bevor man mit der Titration zu Ende gekommen ist. Der Niederschlag, der einen kleinen Überschuß von Eisen enthält, löst sich nicht in Wasser, ist aber sehr leicht peptisierbar mit Ferrocyankalium.

Das vorzeitige Verschwinden des Eisenchlorids ist entweder durch Adsorption dieser Substanz an dem sehr voluminösen Berlinerblaugel oder wahrscheinlicher durch Einschluß des durch Hydrolyse aus dem Chlorid (wenn auch bei den vorliegenden Konzentrationen in geringer Menge) gebildeten kolloiden Ferrioxhydrodrates zu erklären¹.

Berlinerblaureaktion in sehr verdünnter Lösung. Auf die Versuche von *Vorländer* bezüglich der Verzögerung der Berlinerblaureaktion in hoher Verdünnung ist III. Aufl. S. 301 hingewiesen. *Vorländer* schließt aus ihnen, daß hier keine Ionenreaktion stattfindet. Man wird kaum fehlgehen, die Ursache der Verzögerung zunächst in einer ziemlich weitgehenden Hydrolyse der sehr verdünnten Eisenchloridlösung zu sehen² (vgl. Kap. 64); bei etwas höherer Konzentration tritt die Reaktion ja bekanntlich momentan ein, und man hat keine Ursache, an dem Vorhandensein von Ferriionen zu zweifeln (vgl. Tab. 37).

Die Wirkung der Hydrolyse auf das Verhalten der Eisenchloridlösung ist auch aus folgenden Versuchen (Tab. 37) zu entnehmen. Zu gleichen Mengen Ferrocyankalium werden wechselnde Mengen Wasser und dann äquivalente Mengen verschieden konzentrierter Eisenchloridlösung gesetzt.

Tabelle 37.
Menge der Flüssigkeit immer 100 ccm.

Nr.	$\frac{n}{10}$ - K_4FeCy_6	H_2O	FeCl_3	Beobachtung
I.	0,5 ccm	99 ccm	0,5 ccm $\frac{n}{10}$	Sofort Blaufärbung.
II.	„	94,5 ccm	5 ccm $\frac{n}{100}$	Sofort Blaufärbung.
II a.	„	94,5 ccm	5 ccm $\frac{n}{100}$ (gekocht ³)	Zunächst gelb (durch koll. Eisenoxhydrodrat), dann allmählich grün, schließlich blau.
III.	„	49,5 ccm	50 ccm $\frac{n}{1000}$	Zunächst grün, langsam intensiver, schließlich blau.
III a.	„	49,5 ccm	50 ccm $\frac{n}{1000}$ (gekocht)	Zunächst hellgelb, sehr allmählich grün und blau werdend.

¹ Eine genaue Untersuchung kann darüber entscheiden; in letzterem Falle müßte Salzsäure im Filtrat nachweisbar sein.

² Die besondere verzögernde Wirkung der Elektrolyte bedarf noch näherer Untersuchung und soll hier unberücksichtigt gelassen werden.

³ Durch Kochen der $\frac{n}{100}$ - und $\frac{n}{1000}$ -Eisenchloridlösung wird die Hydrolyse vollständig und erhält sich auch eine Zeitlang nach dem Erkalten. Die gekochten Lösungen geben keine Reaktion mit Rhodankalium.

Wie man sieht, tritt die Reaktion bei Versuch III langsamer ein als bei I, obgleich in allen Versuchen die gleichen Mengen von Ferrichlorid angewendet werden. Offenbar ist die stärkst verdünnte Eisenchloridlösung am meisten hydrolysiert und enthält am wenigsten Ferriionen. Daß aber zum Schluß die Intensität der blauen Farbe bei allen annähernd gleich ist, deutet darauf hin, daß die Ferriionen aus den Hydrolysenprodukten zurückgebildet werden in dem Maße, wie jene zur Berlinerblaubildung verbraucht werden.

Verzögerung
der Reaktion
durch
Hydrolyse des
FeCl₃.

Das Eisenoxydhydrat, das sich durch Hydrolyse bei gewöhnlicher Temperatur bildet, ist also noch ziemlich reaktionsfähig. Viel langsamer reagiert das durch Kochen des Eisenchlorids gebildete kolloide Eisenoxyd. Mit gekochten Lösungen (IIa und IIIa) der Tabelle tritt zunächst überhaupt keine Ferrireaktion ein, weder mit Ferrocyankalium noch mit Rhodankalium, so daß man annehmen muß, daß in diesen Flüssigkeiten keine merkliche Menge Ferriion vorhanden ist. Erst ganz allmählich reagiert bei Zimmertemperatur das Eisenoxyd mit der gebildeten Säure, und dann tritt Blaufärbung ein.

Der Einfluß des Kochens ist so überraschend, daß der Versuch als Vorlesungsexperiment empfohlen werden kann.

Was die Empfindlichkeit der Berlinerblaureaktion anlangt, so haben einige Versuche ergeben, daß man noch ganz leicht 0,1 mg in 20 ccm Flüssigkeit an der hellblauen Färbung in einem Probiergläschen erkennen kann, falls das Eisenchlorid nicht zu weit hydrolysiert ist und keine überschüssigen Elektrolyte zugegen sind. Durch Anwendung von engen Röhren, die in der Längsrichtung durchschaut werden, kann man die Empfindlichkeit natürlich noch bedeutend steigern.

Empfindlich-
keit der Reak-
tion.

Das Auftreten der grünen Farbe bei der Berlinerblaureaktion in hoher Verdünnung und in Gegenwart überschüssigen Ferrocyankaliums ist nach einer Untersuchung von *Bachmann*¹ in erster Linie zurückzuführen auf feinere Zerteilung des Berlinerblaus in überschüssigem Ferrocyankalium (wodurch die Intensität der blauen Farbe herabgesetzt wird), andererseits auf Mitwirkung der gelben Farbe des kolloiden Eisenoxyds, welches aus der zugesetzten hochverdünnten Eisensalzlösung stammt. Salze, selbst konzentrierte Ferrocyankaliumlösung, fallen aus der grünen Lösung immer denselben tiefblauen löslichen Körper², dessen Zusammensetzung auf ein Gemisch hindeutet, in Übereinstimmung mit Beobachtungen, die *Erich Müller*³ und seine Schüler gemacht haben. Die zunehmende Feinheit der Teilchen des Hydrosols bei wachsendem Gehalt an Ferrocyankalium wurde von *Bachmann* sowohl ultramikroskopisch als auch durch Ultrafiltration nachgewiesen.

Grüne Farbe.

¹ *W. Bachmann*: Zur Kenntnis des Berlinerblau-Hydrosols. *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **100**, 77 bis 94 (1917).

² Das Blauwerden ist auf die intensive Farbe des gröber zerteilten Berlinerblaus zurückzuführen, die bei feinerer Zerteilung nicht zur Geltung kommt.

³ *E. Müller u. Stanisich*: *Journ. prakt. Chemie* [2] **79** [1909]; **80** (1909), 153; *Müller u. Treadwell*: *Journ. prakt. Chemie* [2] **80**, 170 (1909); **84**, 353 (1911).

B. Kolloides Ferrocyan kupfer.

Das Hydrosol des Ferrocyan kupfers kann erhalten werden durch Eingießen einer verdünnten Lösung von Kupferchlorid in eine gleichfalls verdünnte Lösung von Ferrocyan kalium. Man erhält auf diese Weise zunächst klare rotbraune Hydrosole, die mit zunehmendem Kupfergehalt immer trüber werden. Schließlich gelangt man zu einem Mischungsverhältnis, bei welchem das Hydrosol koaguliert. Dieses Verhältnis entspricht nun nicht dem, bei welchem Ferrocyan- und Kupferion in äquivalenten Mengen in der Mischung vorhanden sind, sondern die Koagulation tritt wie bei Berlinerblau schon etwas früher ein.

Bei Ferrocyan kupfer kommt aber noch hinzu, daß die Niederschläge, auch wenn man einen Überschuß von Kupfersalz zur Fällung verwendet, stets etwas Kalium enthalten¹. Diese Eigenschaft hängt vielleicht mit der Fähigkeit des Ferrocyan kupfers zusammen, semipermeable Membranen für Krystalloide zu bilden. Da eine Anzahl krystallisierter Alkali-Cupriferrrocyanide bekannt sind², so ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß ein derartiges Doppelferrrocyanid, z. B. $K_2CuFeCy_6$, von den Sekundärteilchen eingeschlossen ist und sich so der Reaktion mit dem Kupferchlorid entzieht.

Die Peptisation durch überschüssiges Ferrocyan kalium und die negative Ladung der Ultramikronen erklärt sich hier ebenso wie beim Berlinerblau.

Die obenerwähnte Eigenschaft des Ferrocyan kupfers, Ferrocyan kalium usw. einzuschließen, und die analoge Eigenschaft anderer Kolloidniederschläge ist übrigens wichtig für die analytische Chemie. Versucht man Ferrocyan kalium mit Kupferchlorid zu titrieren, so wird die Gegenwart von Kupferionen bereits angezeigt, noch ehe eine den Ferrrocyaniden äquivalente Menge Kupferion hinzugefügt ist. Man kann also nicht „zu Ende titrieren“ wie bei Chlor-silber.

Es gibt viele Niederschläge, die sich ähnlich verhalten, und dies ist der Grund, warum man beim Titrieren von Zinksalzen mit Ferrocyan kalium³ oder Natriumsulfid keine genauen Resultate erhält.

153. Sonstige kolloide Salze. (III. Aufl. Kap. 100.)

Bekanntlich gelingt die Herstellung von Hydrosolen der verschiedensten Körper, wenn man die Substanzen in einem Medium, in welchem sie praktisch unlöslich sind, durch chemische Reaktionen bei weitgehender Verdünnung entstehen läßt. (Vgl. die Darstellung von kolloidem Gold, von kolloiden

¹ J. Duclaux: Journ. de Chim. Phys. 5, 29 bis 56 (1907). Ausführlicheres darüber siehe I. Auflage dieses Buches, S. 204.

² z. B. $Na_2CuFeCy_6$, $Li_2CuFeCy_6$, auch Erdalkalisalze wie $CaCuFeCy_6$ usw. [J. Meßner: Zeitschr. f. anorg. Chemie 8, 368 bis 393; 9, 126 bis 143 (1895)].

³ Bei der Bestimmung von Zink mit Ferrocyan kalium arbeitet man in saurer Lösung; wenn man sich an eine bestimmte Vorschrift hält, so hat der Niederschlag, sobald er seine gallertige Beschaffenheit verloren hat, die Zusammensetzung $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ (vgl. Classen: Analytische Chemie).

Sulfiden, Silberhaloiden usw.) Auf diese Art sind die bisher beschriebenen Hydrosole der Salze meist gewonnen worden. Bei leichter löslichen Salzen kann man sich dadurch helfen, daß man deren Löslichkeit herabsetzt.

Die Löslichkeit des Bariumsulfats z. B. ist schon zu groß, um ohne Schutzkolloid ein haltbares Hydrosol zu geben¹. Man hilft sich dann durch Zusatz von Flüssigkeiten, in welchen das Sulfat praktisch unlöslich ist. Darauf beruht die Herstellung von kolloidem Bariumsulfat und Carbonat nach *Neuberg*².

Zur Herstellung von kolloidem Bariumcarbonat leitet man in eine Lösung von Bariumoxyd in Methylalkohol Kohlensäure ein und erhält auf diese Weise Gele des Carbonats, welche beim Stehen unter Methylalkohol Sole geben.

Ähnlich kann man auch Gele von Bariumsulfat in Methylalkohol herstellen, ferner die kolloiden Carbonate von Magnesium und Calcium³.

Für die Herstellung von Organosolen leichtlöslicher Salze haben *Paal*⁴ und seine Mitarbeiter eine Anzahl von Beispielen gegeben.

Über kolloides Chlornatrium nach *Michael* siehe III. Auflage S. 304.

¹ *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide 1905, S. 150.

² *C. Neuberg* und *E. Neimann*: Biochem. Zeitschr. **1**, 166 bis 176 (1906). — *Ders.* und *B. Rewald*: Koll.-Zeitschr. **2**, 321 bis 324 (1908). — *Recoura*: Compt. rend. **146**, 1274 (1908). — *G. Buchner*: Chem. Ztg. **17**, 878 (1893).

³ *C. Neuberg*: Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin **1907**, 820 bis 822.

⁴ *C. Paal*: Ber. **39**, 1436 bis 1441 (1906). — *Ders.* und *G. Kühn*: Ber. **39**, 2859 bis 2866 (1906); **41**, 51 bis 61 (1907). — *Ders.* und *K. Zahn*: Ber. **42**, 277 bis 300 (1909).

B. Organische Kolloide.

I. Organische Salze.

a) Seifen.

Einleitung. Unter Seifen werden im gewöhnlichen Sprachgebrauch Gemische von Alkalisalzen höherer und mittlerer Fettsäuren verstanden, die zuweilen auch Bestandteile von Harzen und gewisse Füllstoffe enthalten. Über derartige handelsübliche Produkte liegen viele Untersuchungen vor. Unter diesen sind besonders die von *F. Goldschmidt*¹ und seinen Schülern aufschlußreich und technologisch wertvoll.

Um jedoch die kolloidchemischen Eigenschaften der Seifen gründlich kennenzulernen, erscheint es nicht angängig, Gemische zu untersuchen, bevor das Verhalten von einfachen Seifen, d. h. von Alkalisalzen bestimmter reiner höherer Fettsäuren hinreichend geklärt ist.

Reine Seifen. Diese reinen Seifen eignen sich für kolloidchemische Untersuchungen deshalb ganz besonders, weil sie chemisch wohl bekannte, völlig definierte Stoffe darstellen, über deren Konstitution und Molekulargewicht keine Zweifel mehr herrschen. Zudem sind hier Übergänge von krystalloider zu kolloider Zerteilung in vielfach kontinuierlicher, lückenloser Reihe festzustellen. So wurde z. B. gefunden, daß die Salze niederer Fettsäuren in wäßriger Lösung ausschließlich als Krystalloide auftreten. Mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäuren äußern sich dann allmählich kolloide Eigenschaften, die bei den höheren Fettsäuren unter den normalen Verhältnissen das Bild nahezu völlig beherrschen. Daneben zeigt sich bei den reinen Seifen starke Abhängigkeit der Zerteilungsart vom Lösungsmittel, derart, daß z. B. in alkoholischer Lösung im wesentlichen krystalloide Zerteilung auftritt, während die wässerigen Lösungen je nach dem Molekulargewicht und der Temperatur mehr oder weniger kolloide Lösungen darstellen.

Es ist ein besonders kennzeichnendes Merkmal der Seifen, daß in ihren wässerigen Zerteilungen ein kolloider Anteil neben einem krystalloid gelösten nebeneinander bestehen kann. Das Verhältnis der beiden Anteile ist bei ein und demselben fettsauren Salz verschiebbar durch Konzentration und Temperatur, von stark in Erscheinung tretender krystalloider Zerteilung, bis zu einem prak-

¹ Vgl. *Goldschmidt*: Koll.-Zeitschr. 2, 193, 227 (1908); *Goldschmidt* u. *Weißmann*: Koll.-Zeitschr. 12, 18 (1913).

tisch vollkommen kolloiden System. Die Übergänge sind bei entsprechend langsamer und allmählicher Änderung der Versuchsbedingungen nahezu vollkommen fließend.

Die Seifen stellen somit auf Grund der zahlreichen an ihnen beobachteten Übergangserscheinungen ein charakteristisches Beispiel dar für die Auffassung, daß sich die kolloide Zerteilung lückenlos an das krystalloide Gebiet anschließen läßt. Übergänge von krystalloider zu kolloider Zerteilung.

Die kolloiden Eigenschaften der Seifenlösungen im Verein mit der elektrischen Ladung der Mizellen¹ in diesen geben die Grundlage der Erklärung für die am meisten charakteristische Eigenschaft der Seifen — die Waschwirkung.

Die Seifen des Handels haben zahlreiche Untersucher gefunden, mit den Handelseifen. Salzen der reinen Fettsäuren haben sich nur relativ wenige befaßt. Die Vorstellungen, die wir uns heute über die Kolloidchemie der Seifen machen, gehen im wesentlichen auf Untersuchungen an reinen unvermischten Alkalisalzen der Fettsäuren in der jüngsten Zeit zurück. Genannt seien hier nur die zusammenhängenden Untersuchungen von *Krafft*² und seinen Schülern, die ausgezeichneten experimentellen Arbeiten von *McBain*³ und seinen Mitarbeitern und die in den letzten Jahren am Institut für anorganische Chemie, Göttingen, ausgeführten Untersuchungen an reinen Seifen⁴.

154. Änderungen der Eigenschaften von Salzen höherer Fettsäuren in Abhängigkeit von deren Molekulargewicht.

Untersuchungen von *Langmuir*⁵ über die Ausbreitung von Ölen und Fetten auf Flüssigkeitsoberflächen und ebenfalls Beobachtungen von *Perrin*⁶ über die Anordnung von Molekülen in dünnen Seifenhäutchen, die in Berührung mit wäßriger Lösung stehen, führen zu der Auffassung, daß verschiedene Stellen der Fettsäuremolekel ein entgegengesetztes Verhalten dem Wasser gegenüber zeigen. Ausbreitung von Ölen an Oberflächen.

Der aus Methylengruppen mit endständiger Methylgruppe bestehende, einem Kohlenwasserstoff gleichende Teil der Fettsäuremolekel ist hydrophob, steht also einer Lösung im Wasser entgegen, während die stark hydrophile Carboxylgruppe die Vereinigung mit dem Wasser fördert⁷. In Fettsäuren

¹ Vgl. I Kap. 59.

² *Krafft* u. *Stern*: Ber. **27**, 1747 (1894); *Krafft* u. *Wigloff*: Ber. **28**, 2566 (1895); *Krafft* u. *Strutz*: Ber. **29**, 1328 (1896); *Krafft*: Ber. **29**, 1334 (1896); Ber. **32**, 1584 (1899); Ber. **32**, 1996 (1899); Ber. **32**, 1608 (1899).

³ Ausführliche Literaturangaben vgl. *Mc. Bain*: Soap and the Soap Boiling Processes („Colloid Chemistry“ von *Jerome Alexander*, Vol. I, New York 1926).

⁴ *Zsigmondy* u. *Bachmann*: Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912); *Müller v. Blumencron*: Inaug.-Diss. Göttingen 1921; *Prosch*: Inaug.-Diss. Göttingen 1922; *Leeten*: Inaug.-Diss. Göttingen 1922; *Engelmann*: Inaug.-Diss. Göttingen 1923; *Kratz*: Inaug.-Diss. Göttingen 1923; *Hahne*: Inaug.-Diss. Göttingen 1925.

⁵ *Langmuir*: vgl. Bd. I. Kap. 35.

⁶ *Perrin*: Notice sur les Travaux Scientifiques de *M. J. Perrin*, Toulouse 1922, S. 45 bis 58.

⁷ Vgl. I Kap. 35.

Hydrophile
Gruppe.

mit kurzer Kohlenwasserstoffkette überwiegt der lyophile Einfluß der Carboxylgruppe die Wirkung des Kohlenwasserstoffrestes, und die niederen Fettsäuren zeigen eine relativ große Löslichkeit im Wasser. Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette wird jedoch durch deren hydrophoben Charakter die Löslichkeit der Fettsäuren allmählich vermindert. Das Überwiegen des Einflusses der hydrophoben Gruppen über die Carboxylgruppen führt schließlich zu bei Zimmertemperatur praktisch wasserunlöslichen Produkten.

Eine analoge Betrachtung gilt auch für die Alkalisalze der Fettsäuren¹. Die Salzbildung verstärkt zwar die hydrophile Wirkung der Carboxylgruppe bedeutend; dies äußert sich darin, daß die Löslichkeit im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20°) bei den Alkalisalzen der Fettsäuren bis zu höheren Molekulargewichten zu beobachten ist, als bei den entsprechenden freien Fettsäuren. Aber auch hier wird mit steigender Länge der Kohlenstoffkette die Löslichkeit in Wasser allmählich geringer, so daß schließlich die fettsauren Alkalisalze mit langen Kohlenstoffketten, die höheren Seifen, bei Zimmertemperatur (15°—20°) im Wasser nahezu völlig unlöslich sind.

Eine scheinbare Ausnahme bilden die Alkalisalze der ungesättigten Fettsäuren, z. B. der Ölsäure, die trotz der langen Kohlenstoffkette schon bei niederen Temperaturen sich relativ stark lösen. Jedoch wirkt nach den Beobachtungen von *Langmuir* die Doppelbindung als lyophile Gruppe und verstärkt somit den hydrophilen Charakter und damit die Löslichkeit.

Diesem Verhalten der Fettsäuren bzw. ihrer Alkalisalze dem Wasser gegenüber, ist es zuzuschreiben, daß auch andere Eigenschaften der fettsauren Salze, die charakteristisch für das Verhalten der Seifen als Kolloide sind, von der Länge der Kohlenstoffkette abhängen.

Abhängigkeit
der Eigenschaften
vom Mole-
kulargewicht.

Die Untersuchung dieser Verhältnisse im Einzelnen² lehrte, daß insbesondere der Anteil an kolloidgelöster Substanz in den Lösungen fettsaurer Salze und überhaupt die Neigung zur Kolloidbildung bei diesen, sowie eine Reihe damit zusammenhängender Eigenschaften sich stufenweise mit zunehmendem Molekulargewicht der fettsauren Salze ändern. Solche Eigenschaften sind: das scheinbare Molekulargewicht, bezw. die mittlere Teilchengröße in den Lösungen; die Fähigkeit, Gele zu bilden; die Schutzwirkung auf kolloides Gold; Oberflächenspannung, Schaumfähigkeit und Waschwirkung. Diese Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome in der Fettsäuremolekel ist bei allen genannten Eigenschaften prinzipiell die gleiche. Man kann die Ergebnisse aller diesbezüglichen Versuche in folgendem kurz zusammenfassen:

Die charakteristischen Eigenschaften der Seifen entwickeln sich mit der Zahl der Kohlenstoffatome in der Molekel der angewandten fettsauren Alkalisalze allmählich. Sie beginnen unter normalen Verhältnissen beim Heptylat (C₇) sich anzudeuten³. Die Caprinate (C₁₀) sind schon deutliche Seifen. Von

¹ Vgl. die Zusammenfassung von *Zsigmondy* u. *Thiessen*: Zeitschr. d. Öl- und Fettind. 1924, Nr. 25 ff.

² Vgl. *Müller v. Blumencron*: Inaug.-Diss. Göttingen 1921 und *M. H. Fischer*: Kolloidchem. Beihefte XV, H. 1 bis 4 (1922); vgl. auch die Zusammenfassung von *Zsigmondy* u. *Thiessen*: Zeitschr. d. dtsh. Öl- und Fettind. 1924, Nr. 25 ff.

³ C₇ bedeutet, daß 7 Atome Kohlenstoff in der Molekel der Fettsäure enthalten sind.

da ab steigern sich die kolloiden Eigenschaften der Seifen mit wachsendem Molekulargewicht. Die Salze der gesättigten und der ungesättigten Fettsäuren bilden dabei eine getrennte Reihe, innerhalb derer der Gang jedoch analog ist. Allgemein kann gesagt werden, daß unter gleichen äußeren Bedingungen die Salze ungesättigter Fettsäuren bis zu höheren Kohlenstoffgehalten stärker krystalloiden Charakter bewahren als die gesättigter Fettsäuren.

Es liegen also bei den Alkalisalzen der Fettsäuren Systeme vor, wo es möglich ist, das Auftreten kolloider Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen mit der Molekulargröße und der chemischen Konstitution. Diese Möglichkeit räumt den Seifen eine gewisse Sonderstellung unter den Kolloiden ein und hat zur raschen Aufklärung ihres Verhaltens als Kolloide wesentlich beigetragen.

α) Seifenlösungen.

155. Zerteilungszustand und elektrische Eigenschaften der Seifenlösungen.

Die Löslichkeiten der Alkalisalze höherer Fettsäuren in Wasser sind außerordentlich verschieden. Natriumstearat löst sich z. B. in Wasser von Zimmertemperatur praktisch ebensowenig ($< 0,0001$ Mol im Liter) wie Bariumcarbonat¹. Die Löslichkeit des Natriumpalmitats ist unter den gleichen Bedin- Löslichkeit. gungen etwas größer, aber ebenfalls noch außerordentlich gering². Auffallend ist jedoch bei diesen beiden die starke Löslichkeit bei höheren Temperaturen; so ist es z. B. möglich, bei 90° 3,0 normale Lösungen von Natriumpalmitat und Natriumstearat herzustellen. Analoges gilt von den Kaliumsalzen der höheren Fettsäuren, die jedoch durchweg nicht unerheblich löslicher sind, als die entsprechenden Natriumsalze.

Die Löslichkeiten der Alkalisalze der normalen Fettsäuren nehmen im übrigen innerhalb der homologen Reihe zu mit abnehmender Länge der Kohlenstoffkette der betreffenden Fettsäure. Die Alkalisalze der ungesättigten Fettsäuren sind wesentlich löslicher als die der normalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt in der Molekel. So kann man z. B. bei 18° ohne Schwierigkeit eine etwa 1 normale Natrium-Oleatlösung in Wasser herstellen, während unter den gleichen äußeren Bedingungen sich Natriumstearat nur bis zu etwa 0,0001 Mol im Liter löst.

In den Seifenlösungen besteht ein krystalloid gelöster Anteil neben einem kolloid gelösten. Das Verhältnis zwischen beiden verschiebt sich mit der Konzentration und der Temperatur. Stärkere Verdünnung und ebenfalls Erwärmung vermehrt den krystalloiden Anteil auf Kosten des kolloid zerteilten, während umgekehrt dieser wächst mit höherer Konzentration und ebenfalls mit der Abkühlung.

¹ Die Löslichkeiten wurden bestimmt durch Trennung des gelösten Anteiles vom kolloid zerteilten oder grob ausgeschiedenen Bodenkörper mit Hilfe von Membranfiltern.

² Die bekannte relativ gute Löslichkeit der festen Handelsseifen in kaltem Wasser beruht darauf, daß die Produkte Gemische darstellen, die neben schwerlöslichen Salzen auch sehr leicht lösliche enthalten. Die Eigenschaften derartiger Gemische können sehr verschieden sein von denen der Komponenten.

Auch die Größe und Struktur¹ der Kolloidteilchen, insbesondere der Seifenmizellen, ist variierbar unter den genannten äußeren Bedingungen. Die Größe der Kolloidteilchen nimmt ab mit Erhöhung der Temperatur und wachsender Verdünnung².

Aber auch selbst nahe am Siedepunkte von Seifenlösungen zeigen die Messungen der Dampfspannung noch außerordentlich hohe scheinbare Molekulargewichte und erweisen damit das Vorhandensein eines beträchtlichen Anteils kolloid gelöster Substanz³.

Die wässerigen Lösungen reiner Seifen zeigen eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit, auch in Fällen, in denen der zerteilte Stoff nahezu ausschließlich als kolloid zerteilt angenommen werden muß. Derartige Beobachtungen sprechen dafür, daß den elektrisch geladenen Kolloidteilchen, den Seifenmizellen⁴, eine starke Ladung zukommen muß, die deren hervorragende Teilnahme am Stromtransport bewirkt.

Elektrische Leitung und Überführung.

Im elektrischen Potentialgefälle gehen die kolloiden Partikeln und Anionen der Seifenlösungen an die Anode. Die unmittelbare Beobachtung zeigt, daß an dieser freie Fettsäure sich abscheidet. Dieser Vorgang ist besonders deutlich festzustellen, wenn man das Verhalten von Oleatlösungen im elektrischen Potentialgefälle betrachtet. Die abgeschiedene Ölsäure umgibt dabei als viskose ölige Hülle die positive Elektrode und bildet bei längerer Dauer der Elektrolyse eine deutliche Ölschicht auf der Lösung. Die quantitative Betrachtung dieses Vorganges ergab bei völlig voneinander unabhängigen Beobachtungen das experimentelle Ergebnis, daß an der Anode im Verlauf der Überführung außer der Fettsäure auch das Alkali sich relativ, in vielen Fällen sogar absolut anreichert⁵. Diese Beobachtung ist, analog den entsprechenden Befunden bei kolloider Zinnsäure und gewissen kolloiden Farbstoffen, am einfachsten so zu deuten, daß die Seifenmizelle Alkali eingeschlossen enthält und mit sich führt.

Zusammensetzung der Mizelle.

Die Untersuchung der Seifengele⁶ zeigte, daß die in diesen vorhandene feste Substanz der Hauptsache nach fast völlig aus neutraler Seife besteht. Aus diesem Befund, sowie aus der Mitführung von Alkali an die Anode und der starken negativen Ladung der Seifenmizellen ergibt sich für die kolloid zerteilten Elektrizitätsträger in Seifenlösungen eine prinzipiell einfache Vorstellung: ein Aggregat, das im wesentlichen aus neutraler Seife, eventuell unter Einschluß von Wasser bzw. von intermizellarer Flüssigkeit aufgebaut ist, wird durch zahlreiche, an seiner Oberfläche haftende Fettsäureionen aufgeladen. Die Kompensation dieser Ladungen wird bewirkt durch ab-

¹ Vgl. hinsichtlich der Struktur der Seifenmizellen Kap. 156.

² Vgl. dazu *Thiessen*: Zeitschr. d. dtsh. Öl- und Fettind. 1927.

³ Vgl. *Krafft*: Ber. 32 1584 (1899) und *McBain* u. *Salmon*: Proc. Royal. Soc. A. Vol. 97, 44ff. (1920).

⁴ Vgl. I Kap. 59.

⁵ Vgl. *Leeten*: Inaug.-Diss. Göttingen 1923 und *McBain* u. *Bowden*: Trans. Chem. Soc. 123, 2417ff. (1923).

⁶ Vgl. Kap. 158.

dissoziierte Alkaliionen, die das Mizellion als beweglicher Ionenschwarm umgeben und mit den aufladenden Fettsäureionen eine diffuse Doppelschicht bilden¹.

Im engen Zusammenhang mit der elektrischen Ladung der Seifenmizellen ^{Aussalzer.} steht der Aussalzvorgang². Bekanntlich führen Elektrolyte, insbesondere Salze und Alkalien bei Zusatz nicht zu geringer Mengen zu einer Ausscheidung der im Wasser zerteilten Seife in Form eines lockeren Gerinnsels, das noch viel von der intermizellaren Flüssigkeit eingeschlossen enthält. Das Aussalzen stellt nach unserer bisherigen Kenntnis einen komplexen Vorgang dar. Es kommen hier verschiedene Einflüsse zusammen. Zurückdrängung der Dissoziation der Seifenmoleküle, die an der Doppelschicht der Mizelle beteiligt sind, tritt ein, neben einer Verdichtung des Ionenschwarms, der die Kolloidteilchen umgibt. Beide Vorgänge bewirken eine Verringerung und bei genügender Menge der Elektrolyte auch völlige Aufhebung der Ladung der Seifenmizellen. Dadurch wird deren Koagulation bewirkt; daneben treten auch Veränderungen des Lösungsmittels auf durch die hohen Salzkonzentrationen, die zum völligen Aussalzen erforderlich sind.

Der Aussalzvorgang, der für die Praxis der Seifensiederei eine außerordentliche Rolle spielt, setzt sich wohl im wesentlichen aus den genannten Komponenten zusammen. Im einzelnen bedarf er jedoch noch der Aufklärung. Es sei in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen, daß *McBain*² die Phasenregel auf die Dreistoffsysteme Seife—Wasser—Salz anwendet und auch schon eine Reihe von Zustandsdiagrammen mitgeteilt hat, in denen jedoch die Abgrenzungen der Zustandsfelder vorerst noch unsicher sind.

156. Material und Struktur der Kolloidteilchen in wäßrigen Lösungen reiner Seifen.

In wäßrigen Lösungen reiner Seifen können nebeneinander vorhanden sein: neutrale Seife, Fettsäureionen, Alkaliionen, freie Fettsäure und freies Alkali. Die neutrale Seife stellt einen wesentlichen Bestandteil der Seifenmizellen dar. Fettsäureionen und Alkaliionen sind je nach Verdünnung und Temperatur in wechselnden Mengen vorhanden (vgl. Kap. 155). Sie stehen sehr wahrscheinlich im Gleichgewicht mit der kolloid zerteilten Seife und bilden teilweise als Ladungsträger bzw. kompensierende Ionen ebenfalls einen wesentlichen Anteil der Seifenmizelle. Freie Fettsäure und freies Alkali treten als Produkte der Hydrolyse auf.

Alle wäßrigen Seifenlösungen unterliegen der Hydrolyse. Diese ist quantitativ sehr gering, und die Produkte der Hydrolyse treten maximal in der ^{Hydrolyse} Konzentration von rund 0,001 n auf. In den meisten Fällen ist die Konzentration der hydrolytisch entstehenden Produkte sogar wesentlich geringer.

¹ Vgl. I Kap. 58 u. 59.

² Vgl. *McBain*: Soaps and the Soap Boiling Processes (Colloid Chemistry von *Jerome Alexander*: New York 1926), daselbst auch Literatur; vgl. auch *M. H. Fischer*: Kolloidchem. Beihefte XV, H. 1 bis 4 (1922).

Wie bei normalen Elektrolyten nimmt die Hydrolyse auch in den Seifenlösungen mit wachsender Verdünnung und steigender Temperatur zu.

Demgemäß tritt die relativ stärkste Hydrolyse ein in sehr verdünnten Lösungen bei hohen Temperaturen. Die absoluten Mengen der hydrolytisch entstehenden Produkte sind indes dabei geringer als in stärker konzentrierten Lösungen unter den gleichen Temperaturbedingungen.

Die durch Hydrolyse entstandene freie Fettsäure kann in besonderen, bei niederen Temperaturen krystallinen Partikeln auftreten; daneben kann sie jedoch, wie aus vielen Beobachtungen¹ hervorgeht, mit neutraler Seife zusammen in kolloiden Teilchen auftreten. Kommen solche Teilchen zur Abscheidung, so findet sich in ihnen ein gewisser, wechselnder Überschuß von Fettsäure vor. Derartige Befunde haben offenbar zu der Auffassung geführt, „Saure Seifen“, daß „saure Seifen“ existieren².

Dieser Auffassung widerspricht jedoch u. a. folgender Befund: Die Flüssigkeit, die von erstarrten Gelen reiner Seifen abgepreßt oder durch Ultrafiltration unter Druck gewonnen wird, enthält nur außerordentlich wenig Trockensubstanz³. Diese stellt nur einen sehr geringen prozentualen Anteil der in der erstarrten Lösung ursprünglich vorhandenen zerteilten Substanz dar und setzt sich zusammen aus normaler Seife und überschüssigem freien Alkali. Zu diesem in der abgepreßten Flüssigkeit auftretenden freien Alkali muß das äquivalente Quantum freier Fettsäure gehören, das zusammen mit dem aus der Lösung abgeschiedenen fettsauren Salz und etwas zurückgehaltenem Wasser den festen Preß- oder Filtrerrückstand bildet. Da die Menge des freien Alkalis sich stets als außerordentlich gering zeigte und nur einem sehr kleinen Bruchteil des gesamten von vornherein im fettsauren Salz vorhandenen Alkalis entspricht, bildet auch die freie Fettsäure normalerweise nur einen quantitativ sehr geringfügigen Bestandteil der in den Seifenlösungen zerteilten Substanz. Diese ist also der Hauptsache nach fast ausschließlich neutrales Salz.

Wir haben demnach allen Grund zu der Auffassung, daß in den reinen Seifenlösungen die Kolloidteilchen, deren Zusammentritt die Abscheidung der Seife und die Bildung des festen Gels bedingt, ebenfalls im wesentlichen aus neutralem fettsauren Salz bestehen. Diese Teilchen bilden die Kerne der Seifenmizellen.

Über das Material der Seifenmizellen können somit gut begründete Vorstellungen gegeben werden. Für die Erkenntnis der Struktur der kolloiden Partikel in Seifenlösungen sind indes nur in beschränktem Umfange experi-

¹ Vgl. Müller v. Blumenron: Inaug.-Diss. Göttingen 1922; McBain, Taylor u. Laing: Trans. Chem. Soc. **121**, 621 bis 633 (1922).

² Gelegentlich treten in festen Seifen, die aus Lösungen abgeschieden wurden, größere Überschüsse von freier Fettsäure auf. Es sei darauf hingewiesen, daß derartige Befunde auf äußere Einflüsse zurückgehen können; z. B. bedingt bei mangelhaftem Ausschluß der Luftkohlensäure diese bei längerer Berührung mit Seifenlösungen eine nicht unbeträchtliche Bildung von freier Fettsäure.

³ Vgl. Zeigmondy-Bachmann: Koll.-Zeitschr. **11**, 156 (1912); Leeten: Inaug.-Diss. Göttingen 1922; Kratz: Inaug.-Diss. Göttingen 1923. Derartige Beobachtungen wurden gemacht an Lösungen von Na-Stearat und Na-Oleat.

mentell gesicherte Aussagen zu machen. Grundsätzlich muß auch hier, wie bei den meisten anderen Kolloiden, mit dem Vorhandensein von Primärteilchen und Sekundärteilchen gerechnet werden.

Es ist bekannt, daß nicht zu verdünnte Seifenlösungen bei gewissen Temperaturen zu festen Gelen erstarren (vgl. Kap. 158, S. 176). Dieser Vorgang stellt sich offenbar als eine Krystallisation dar. Außer dieser Beobachtung wird die Fähigkeit der Salze höherer Fettsäuren zu krystallisieren durch die Befunde der Röntgenanalyse bestätigt¹, aus der hervorgeht, daß diese Körper sich in definierten Raumbittern anzuordnen vermögen.

In Lösungen, die einerseits so verdünnt sind, daß sie nicht mehr imstande sind, Gele zu bilden (z. B. 1proz. Lösungen von Na-Stearat und Na-Palmitat oder 10proz. Lösungen von Na-Oleat), deren Temperatur aber andererseits niedriger ist als die Erstarrungstemperatur der entsprechenden konzentrierten Systeme, darf man mit Sicherheit mit dem Auftreten krystalliner Kerne der Mizellen rechnen. Dafür sprechen auch die ultramikroskopischen Untersuchungen von *Kratz*² an Lösungen von Na-Stearat. Aus diesen geht hervor, daß bei niederen Temperaturen und bei Konzentrationen, die eine Gelbildung nicht mehr zulassen, sehr zahlreiche, offenbar krystalline Stäbchen und Nadeln auftreten. Diese können einzeln als krystalline Primärteilchen (Monone) auftreten, oder auch als Häufungen von solchen zu Sekundärteilchen (Polyone).

Struktur der
Mizellen.

Polyone werden vorwiegend auftreten bei Konzentrationen, die den Grenzkonzentrationen naheliegen, bei denen noch eine Erstarrung der Lösungen zu festen Systemen (Gelbildung) möglich ist. Denn die Gelbildung in Seifen stellt sich zu einem guten Teil dar als ein Wachstum von Krystallen und Zusammenlagerung von solchen zu Bündeln. Es liegt daher nahe, auch schon bei Konzentrationen, die den zur Gelbildung eben genügenden benachbart sind, mit solchen Zusammenlagerungen zu rechnen, die dann zur Bildung von Polyonen führen. Demgegenüber wird die Wahrscheinlichkeit, daß Primärteilchen auftreten, um so größer, je weiter die Verdünnung von der Grenzkonzentration der Gelbildung entfernt ist.

Für das Temperaturgebiet unterhalb der Gelbildungstemperatur können somit über die Struktur der Kerne von Seifenmizellen gewisse experimentell begründete Aussagen gemacht werden, die einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit haben.

Für Angaben über die Mizellstrukturen oberhalb der Gelbildungstemperatur sind indes noch keine sicheren Anhaltspunkte vorhanden. Die ultramikroskopische Betrachtung ergibt bei höheren Temperaturen nahezu völlige optische Homogenität der reinen Seifenlösungen. In der Nachbarschaft der Gelbildungstemperatur zeigt sich eine leichte Trübung, aus der sich einige Beugungsscheibchen in lebhafter Brownscher Bewegung herausheben. Die Siedepunktserhöhungen in solchen Lösungen zeigen, daß der größte Teil der zerteilten Substanz nicht als chemische Moleküle, sondern in Form von Aggre-

Optische
Homogenität.

¹ *Becker u. Janke: Zeitschr. f. phys. Chem* **99**, 266 (1921); *S. H. Piper: Proc. Phys. Soc. London* **35**, 269 (1923).

² *Kratz: Inaug.-Diss. Göttingen 1924.*

gaten vorliegt (vgl. Kap. 155, S. 170). Die optische Homogenität legt jedoch den Schluß nahe, daß hier eine relativ wesentlich feinere kolloide Zerteilung vorliegt, als bei Temperaturen unterhalb des Gelbildungspunktes.

Wenn man somit auf Grund der Erfahrung hinsichtlich des Aufbaues des Kernes der Seifenmizellen mit einer gewissen Abhängigkeit von äußeren Bedingungen rechnen muß, so bleibt demgegenüber doch das elektrische Prinzip der Mizelle prinzipiell das gleiche: an der Oberfläche der Teilchen haftende Fettsäureionen bewirken eine negative Ladung, die durch einen, die geladene Partikel umgebenden Schwarm von Alkaliionen kompensiert ist.

157. Schaumbildung und Waschwirkung von Seifenlösungen.

Besonders charakteristische Eigenschaften wässriger Seifenlösungen sind die starke Schaumfähigkeit und die Waschwirkung. Beide Eigenschaften haben insofern eine gemeinsame Ursache, als sie die Anreicherung der Seife an Grenzflächen zur Voraussetzung haben.

Ursachen des
Schäumens.

Durch eine solche Anreicherung der Seife an Grenzflächen, die sich in Seifenlösungen beim Schütteln mit Luft oder auch beim Hindurchleiten derselben ergeben, wird die Oberflächenspannung an diesen herabgesetzt. Gleichzeitig wird dabei die Bildung ziemlich stabiler, sehr feiner Häutchen bewirkt, in denen unter dem Einfluß der Oberflächenspannung alle freien Flächen kugelig sind. So erklärt sich die Kugelform der Seifenblasen und ebenfalls die äußere Begrenzung von Schaumhäufungen durch Ausschnitte von Kugelflächen. Einen Beweis für die Anreicherung der Seife in Grenzflächen liefert die Beobachtung, daß im Seifenschaum die Konzentration des fettsauren Salzes größer ist als in der Lösung, aus der der Schaum entstand. Man kann unter Benutzung dieser Beobachtung aus einer Seifenlösung bestimmter Konzentration eine konzentriertere gewinnen, indem man fortlaufend durch Einleiten von Luft in die Lösung Schaum bildet und diesen in ein anderes Gefäß überführt, wo er allmählich zusammenfällt. Die aus dem überführten Schaum entstandene Seifenlösung enthält mehr Seife gelöst als die Ausgangslösung. Die geschilderte Schaumüberführung bildet im Effekt ein interessantes Gegenstück zur Destillation¹.

Waschwirkung.

Auch die Waschwirkung beruht auf einer Anreicherung von Seife aus einer Lösung an Grenzflächen. Früher wurde in verschiedener Form vielfach die Meinung vertreten, daß das hydrolytisch abspaltbare Alkali die Ursache der Waschwirkung sei. Daß diese Annahme nicht zu Recht besteht, lehrt die Beobachtung, daß verdünnten Alkalien im allgemeinen keinerlei bemerkenswerte Waschwirkung zukommt².

¹ Dieser Versuch ist leicht als Vorlesungsexperiment durchzuführen. Vgl. die demnächst erscheinende Monographie von *Thiessen*: „Seifen als Kolloide“. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, herausgegeben von *R. Zsigmondy*, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.

² Die vorteilhafte Benutzung von Alkalien zum Abwaschen von Fetten beruht auf deren mehr oder minder weitgehenden Verseifung durch das benutzte Alkali. Diese so entstandene Seife befördert die Emulgierung etwa noch anwesender nicht verseifter Fette und Öle und bewirkt auch als das eigentliche hier erst gebildete Waschmittel die Entfernung gleichzeitig vorhandener Verunreinigungen.

Es ist bekannt, daß eine große Zahl mehr oder minder stark färbender Stoffe sich an Unterlagen verschiedener Art so sehr festsetzen, daß sie durch mechanisches Reiben oder durch Behandeln mit Wasser zu einem gewissen, in der Praxis meist peinlich empfundenen, Teil nicht entfernt werden können. Hingewiesen sei z. B. auf einen Versuch von *Spring*, der eine Aufschlammung von Ruß auf ein Papierfilter brachte; ein Teil ging durch das Filter, ein anderer blieb zurück und färbte das Fließpapier schwarz. Das Zurückhalten des Rußes beruht nicht auf einer reinen Siebwirkung, sondern zum großen Teil auf Adhäsion. Dreht man nämlich das Filter um, so daß die geschwärzte Seite nach unten kommt, und versucht nun, den Ruß abzuspülen, so zeigt sich, daß ein bemerkenswerter Teil zurückbleibt. Durch einfaches Aufgießen einer Seifenlösung auf das Filter läßt sich jedoch ein großer Teil ohne Schwierigkeit entfernen. Färbt man ein glattes Tuch mit Ruß an, so beobachtet man auch hier, daß ein Teil des Rußes der Behandlung mit Wasser widersteht. Beim Abspülen mit einer Seifenlösung wird jedoch die Verunreinigung stark vermindert, und bei vorsichtigem Reiben in der Seifenlösung verschwindet sie nahezu völlig.

Die beste Waschwirkung wird also erzielt, wenn Seife gleichzeitig mit mechanischer Behandlung angewandt wird.

Mechanische
Behandlung
beim Waschen.

Dafür ergibt sich aus der Fähigkeit der Seifen, an Grenzflächen sich stark anzureichern, und aus der elektrischen Ladung der Seifenmizellen eine einfache Erklärung.

Wird eine Unterlage (z. B. Faser oder Haut) mit einem daran haftenden Schmutzteilchen in eine Seifenlösung gebracht, so wird die Oberfläche des Schmutzteilchens ebenso wie die der Unterlage sofort dicht mit Seifenmizellen und Fettsäureionen besetzt. Dadurch wird eine elektrische Aufladung der Unterlage sowie auch der Schmutzpartikel bewirkt. Haftet diese nicht besonders fest, so kann bereits dieser Vorgang schon zur Ablösung des Schmutzteilchens führen.

Die Entfernung an einer Unterlage haftender Schmutzteilchen durch die aufladenden Seifenmizellen bildet in diesem Falle ein gewisses Analogon zur Peptisation. Die elektrische Aufladung feiner Teilchen durch Seifenmizellen wurde durch Versuche von *Engelmann*¹ festgestellt. Dieser fand, daß im elektrischen Felde die Beweglichkeit von Kaolinteilchen, die in verdünnten Seifenlösungen suspendiert waren, ein Vielfaches von deren Wanderungsgeschwindigkeit in reinem Wasser darstellte.

Partikeln, die durch den elektrischen Effekt allein nicht entfernt sind, werden durch das beim Waschen ausgeübte Reiben auf ihrer Unterlage seitlich verschoben. Wenn die Oberflächen jedoch durch Anlagerung von Seifenmizellen bereits in Anspruch genommen sind, treffen besetzte Grenzflächen bei der Verschiebung des Teilchens aufeinander. Dessen weitere Adhäsion an der Unterlage ist demnach stark vermindert, und der durch die mechanische Bearbeitung bewirkte Flüssigkeitsstrom führt das Schmutzteilchen hinweg. Bei nicht sehr dicht an der Unterlage haftenden Schmutzteilchen kann die Be-

¹ *Engelmann*: Inaug.-Diss. Göttingen 1922.

setzung der einander benachbarten Grenzflächen durch die Seifenmizellen und Fettsäureionen auch dadurch erreicht werden, daß die Seifenlösung kapillar in den Zwischenraum eindringt. Der Effekt würde dabei im Prinzip der gleiche sein, wie in den anderen beiden Fällen.

Durch diese einfache Vorstellung, die natürlich in bestimmten Fällen noch ergänzt werden kann, erklärt sich die Beobachtung des täglichen Lebens, daß beim Waschen Seifenwasser in Verbindung mit mechanischer Behandlung die beste Wirkung ergibt, im Prinzip aus dem kolloidchemischen Verhalten der Seife in ihren wässerigen Lösungen.

β) Seifengele.

Werden nicht zu verdünnte Seifenlösungen von höheren Temperaturen abgekühlt, so nimmt in ihnen die Größe der Ultramikronen und die Anzahl anisodimensionaler Gebilde zu. Beim Unterschreiten gewisser, für jede Seife charakteristischer Temperaturen erstarren sie zu mehr oder weniger festen Gallerten, den Seifengelen. Die untere Grenze der Konzentration, bei der wässrige Seifenlösungen überhaupt noch zu Gelen erstarren, hängt ab von der Länge der Kohlenstoffkette in der Fettsäuremolekel. Die Lösungen höher molekularer Seifen sind imstande, bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen Gele zu bilden, als die der Seifen geringeren Molekulargewichts. Die Lösungen der Alkalisalze ungesättigter Fettsäuren bilden Gele erst bei höheren Konzentrationen bzw. niedrigeren Temperaturen als die der entsprechenden normalen fettsauren Salze.

158. Strukturen der Seifengele.

Gewisse Seifen, z. B. Natriumoleat, geben bei vorsichtiger Abkühlung und mäßiger Konzentration zunächst klare, durchscheinende, vibrierende Gallerten. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur entstehen deutlich sichtbare Fadenbündel, die an Zahl und Ausdehnung zunehmen und schließlich zur Entstehung von opaken Gelen führen, die an gewöhnliche feste Handelsseife erinnern. Dieser undurchsichtige, dichte Typ der Gele entsteht aus den wässerigen Lösungen der höheren normalen Seifen fast ausschließlich.

Der Vorgang der Gelbildung bei den Seifen wurde von verschiedenen Beobachtern ultramikroskopisch verfolgt¹. Die Tafel gibt Aufschluß über einige der festgestellten Erscheinungen.

In Natriumoleatgallerten bilden sich asbestartige Fäden aus, die nach zwei Richtungen ultramikroskopisch sind, in der Längsrichtung aber mikroskopische oder gar makroskopische Dimensionen haben können. Treten sehr viele derartige Fäden nebeneinanderliegend auf, so kann man makroskopisch das Auftreten fädiger Bündel erkennen, die oft einen seidenartigen Glanz haben. Auf dem Vorhandensein derartiger Fäden beruht das Fadenziehen

¹ Vgl. *Zsigmondy* u. *Bachmann*: Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912); *McBain*, *Darke* u. *Salmon*: Proc. Royal Soc. A. Vol. **98**, 395 (1921).



Fig. 1. Natriumoleatgel.



Fig. 2. Natriumoleatgel.

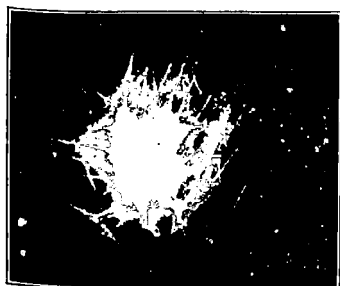


Fig. 3. Natriumoleatgel.

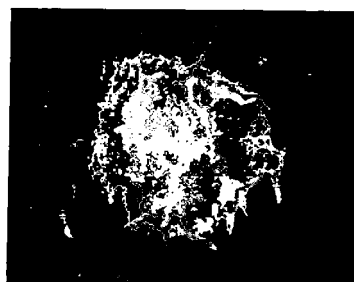


Fig. 4. Stearatgel.



Fig. 5. Palmitatgel.

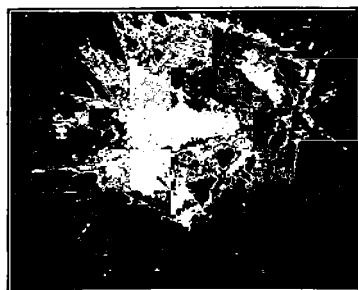
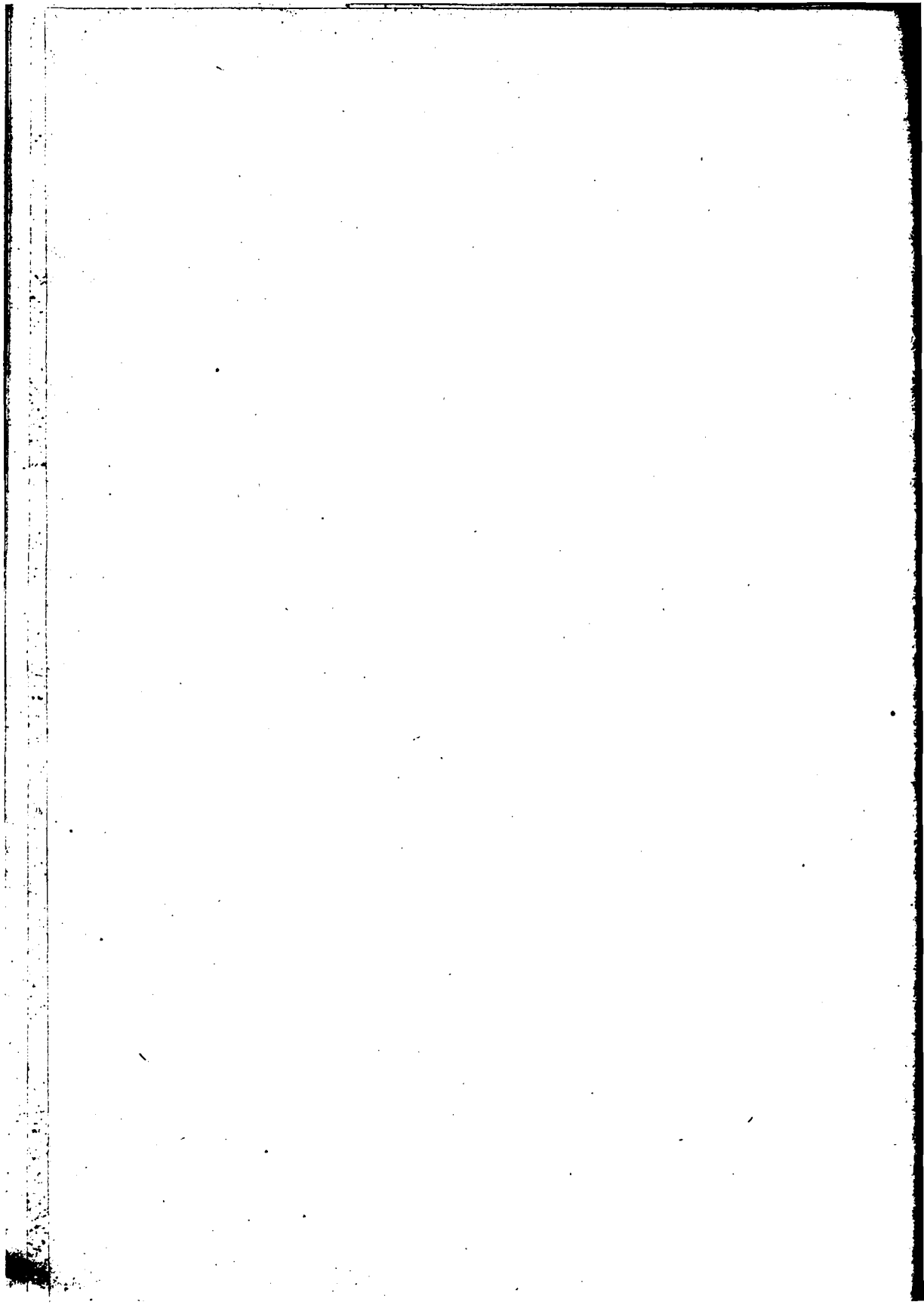


Fig. 6. Palmitatgel.



der Oleatgallerten (Tafel VIII, Abb. 1, 2 u. 3). Die Entstehung dieser Fäden hat ihre Ursache jedenfalls in einem Krystallisationsvorgang.

Es ist auf Grund der Erfahrungen an anderen Gelen bekannt, daß die fädige Struktur des Gelgerüsts einerseits eine außerordentliche Festigkeit bedingt, und daß andererseits nur sehr wenig gelbildende Substanz in Form von Fäden vorhanden zu sein braucht, um eine stehende Gallerte zu verursachen. Der Glaskörper des Auges¹ z. B. enthält nur rund 0,1 Proz. seines Gesamtgewichtes in Form feiner Eiweißfäden, die den Oleatfäden sehr ähnlich sind, und hat dabei eine überraschende Festigkeit bei völliger Klarheit. So ist es wohl auch zu verstehen, wenn in völlig klaren Gallerten von Natriumoleat eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, bedingt durch Abscheiden der Seife in Form submikroskopischer Fäden, gegenüber dem Leitvermögen der ursprünglichen Lösung nicht festzustellen ist. Die gesamte Seifenmasse, die in den relativ wenigen, für ein stabiles Gelgerüst ausreichenden, außerordentlich feinen amikroskopischen Fäden ausgeschieden ist, reicht offenbar für eine merkliche Beeinflussung des Leitvermögens nicht aus².

Besonders deutlich läßt sich die Entstehung der Palmitat- und Stearatgele (Fig. 4, 5 u. 6, Tafel VIII) als Krystallisationsvorgang erkennen. Man sieht darin deutlich Krystallnadeln in radialer Strahlung.

158 a. Kraffts Krystallisationsgesetz reiner Natronseifen.

Man kann also die Gelatinierung der Seifenlösungen zu schleimigen Gallerten und plastischen Massen als Krystallisationsvorgang ansehen, wie das schon *Krafft*³ getan hat, dem wir auch die Entdeckung einer merkwürdigen Gesetzmäßigkeit beim Erstarren der Seifen verdanken. Die Erstarrungstemperaturen der konzentrierten reinen Lösungen der Natronseifen stimmen annähernd mit denen der freien Fettsäuren überein, was aus folgender Tabelle 38 zu entnehmen ist.

Tabelle 38.

Natriumstearat	$C_{18}H_{35}O_2Na$,	Schmelzp.	ca. 260°.	
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$,	Schmelzp.	69,4°.	
Konzentration der Lösung	20 Proz.	15 Proz.	10 Proz.	1 Proz.
Erstarrungstemperatur	69°	68°	68 bis 70°	60°
<hr/>				
Natriumpalmitat	$C_{16}H_{31}O_2Na$,	Schmelzp.	ca. 270°.	
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$,	Schmelzp.	62°.	
Konzentration der Lösung	20 Proz.	1 Proz.		..
Erstarrungstemperatur	62 bis 61,8°	45°		

¹ *Baurmann u. Thiessen*: Nachrichten der Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-phys. Klasse 1922; vgl. auch V. Aufl. Bd. I, S. 59.

² Aus dem beobachteten Verhalten des Leitvermögens die klaren Oleatgallerten als eine besondere Form von Gelen anzusehen, gegenüber den opaken Systemen (vgl. *Mc Bain u. Laing*: Trans. Chem. Soc. 117, 1506 (1920) erscheint überflüssig, da die Verschiedenheiten der beiden Arten von Gelen wohl nur in quantitativen Unterschieden der Gerüstsubstanz liegen.

³ *Krafft*: Ber. 32, 1596 (1899).

Natriummyristat	$C_{14}H_{27}O_2Na$,	Schmelzp.	ca. 250°.
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	Schmelzp.	53,8°.
Konzentration der Lösung	20 Proz.	1 Proz.	
Erstarrungstemperatur	53 bis 52°	31,5°	
<hr/>			
Natriumlaurinat	$C_{12}H_{23}O_2Na$,	Schmelzp.	ca. 255 bis 260°.
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$,	Schmelzp.	43,6°.
Konzentration der Lösung	25 Proz.	20 Proz.	1 Proz.
Erstarrungstemperatur	45 bis 42°	ca. 36°	ca. 11°.
<hr/>			
Natriumoleat	$C_{18}H_{33}O_2Na$,	Schmelzp.	232 bis 235°.
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$,	Schmelzp.	14°.
Konzentration der Lösung	25 Proz.	1 Proz.	
Erstarrungstemperatur	13 bis 6°	0°	
<hr/>			
Natriumelaidat	$C_{18}H_{33}O_2Na$,	Schmelzp.	225 bis 227°.
Elaidinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$,	Schmelzp.	45°.
Konzentration der Lösung	20 Proz.	1 Proz.	
Erstarrungstemperatur	45,5 bis 44,8°	35°	

Erklärungen. Zwei Erklärungsmöglichkeiten für die von *Krafft* entdeckte Gesetzmäßigkeit werden auf Grund neuerer kolloidchemischer Erfahrungen nahegelegt:

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die heiße Seifenlösung einen Teil der durch Hydrolyse entstandenen Fettsäure in Form von amikroskopischen Tröpfchen geschmolzener Fettsäure enthält. Bei ihrer Erstarrung etwas unterhalb des Schmelzpunktes können die entstandenen amikroskopischen Kryställchen als Krystallisationszentren für die in übersättigter Lösung befindlichen Natriumsalze dienen und den Krystallisationsprozeß auslösen.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit ergibt sich aus dem Einfluß von öligen Substanzen, flüssigen Fettsäuren usw. auf die Krystallisation. Diese können, auch wenn sie in Spuren vorhanden sind, spontane Krystallisation und Wachstum der Krystalle stark beeinträchtigen. Durch Erstarren der Fettsäure unter ihrem Schmelzpunkt würde diese Hemmung beseitigt und die Krystallisation der Seifen ungehindert vorstatten gehen können.

Hydrolytisch abgespaltene Fettsäure ist in Seifenlösungen, besonders bei höheren Temperaturen, immer vorhanden. Beobachtungen an Stearatgallerten ergaben, daß sich die freie Fettsäure zu besonderen, bei niederen Temperaturen krystallisierenden Teilchen zusammenlagern kann. Es ist daher keineswegs ausgeschlossen, daß derartige Partikeln Krystallisationszentren für die Abscheidungen von Seifen aus Lösungen bilden können¹.

Dem steht jedoch gegenüber, daß die höheren Seifen bei ihren geringen Löslichkeiten meist in stark übersättigten Lösungen vorhanden sind. Da die Alkalisalze der höheren Fettsäuren zudem definierte Raumgitter haben, wird man mit Recht annehmen können, daß sie auch spontan Keime zu bilden vermögen bei genügender Übersättigung.

Aus diesen Gründen ist die Annahme naheliegend, daß beide oben angeführten Erklärungen der Regel *Kraffts* möglich sind. Wenn Partikeln freier

¹ Geringfügige Beimengungen von Salzen höher schmelzender Fettsäuren, die sich bei der Abkühlung zuerst ausscheiden, können ebenfalls als Krystallisationszentren dienen.

Fettsäure als Krystallisationspunkte für die Abscheidung von Seife dienen, so enthalten in solchen Fällen die Mizellen freie Fettsäure¹. Derartige Gemische sind es vermutlich, die zur Annahme von sauren Seifen geführt haben².

Im allgemeinen ist die Hydrolyse der Alkalisalze der höheren Fettsäuren sehr gering und somit auch die Menge der freien Fettsäure in den abgeschiedenen reinen Seifen³. Die Hauptmenge der Substanz, die die charakteristischen Gele bildet, ist jedenfalls, wenn man von reinen Salzen höherer Fettsäuren ausgeht, und nicht besondere Störungen⁴ eintreten, normale neutrale Seife.

Wenn auch für kolloidchemische Untersuchungen zur einwandfreien Erkenntnis des Verhaltens zunächst nur reine Seifen verwendet werden sollten, so sind demgegenüber für den Gebrauch Gemische aus Salzen wesentlich geeigneter. Solche können in ihrer Zusammensetzung dem jeweiligen Zweck angepaßt werden, indem man das Verhältnis der höher molekularen zu denen niedrigeren Molekulargewichts verändert. So z. B. ist reines Natriumstearat praktisch unlöslich und gibt, mit kaltem Wasser angewandt, d. h. bei 10 bis 15° C, nicht die geringste Waschwirkung, Schaumbildung usw., obgleich es den behördlichen Vorschriften in idealer Weise entspricht. Würde man diese Seife indes bei höherer Temperatur verwenden, etwa in kochender Lösung, so würde sie sich in bester Weise bewähren. Wollte man dagegen Seifen erzielen, die nur zum Waschen mit kaltem Wasser dienen sollen, so könnte man z. B. das bei gewöhnlicher Temperatur leicht lösliche Laurinat verwenden. Da man von einer Seife aber verlangt, daß sie unter den verschiedensten Bedingungen gute Waschwirkung zeigt, so werden gewöhnlich Mischungen angewandt von niederen mit höheren Seifen bzw. Gemische, die reichlich ungesättigte Fettsäuren, vorwiegend Ölsäure, enthalten. Derartige Mischungen, die auch technisch leichter zu erhalten sind, werden im allgemeinen reicher an höheren Fettsäuren hergestellt, wenn man sie für die Anwendung in heißer Lauge z. B. zum Waschen von Wäsche, benutzen will, während man Mischungen, die reichlich niedere Fettsäuren, z. B. die der Kokosnuß, enthalten, gern für Toiletteseifen verwendet. Bemerkenswert ist, daß sich Kokosseifen, die reichlich Salze mittlerer Fettsäuren enthalten, wegen der relativ schwereren Aussalzbarkeit selbst zum Waschen in Seewasser eignen.

Gebrauchseifen sind Gemische.

¹ Vgl. Anm. 2 S. 172.

² Ein wirklicher Nachweis für stöchiometrisch zusammengesetzte saure Seifen als chemische Verbindungen fehlt bis heute.

³ Vgl. Kap. 156, S. 171 u. III. Aufl. S. 310.

⁴ Erhebliche Störungen kann z. B. die Kohlensäure der Luft bei längerer Einwirkung verursachen, indem sie die Bildung freier Fettsäure verstärkt.

b) Farbstoffe.

Den Seifen ähnlich besitzen auch viele Farbstoffe kolloiden Charakter; wie die Seifen sind auch sie Salze von mehr oder weniger schwachen Säuren oder Basen. Sie sind häufig der Hydrolyse unter Bildung unlöslicher Zerfallsprodukte unterworfen und schon aus diesem Grunde zur Kolloidbildung befähigt; aber selbst in Fällen, wo die Hydrolyse keine große Rolle spielt, z. B. bei Alkalisalzen von Sulfosäuren, ist der kolloide Charakter der Farbstoffe ausgeprägt.

Im allgemeinen sind die hochmolekularen Farbstoffe geneigt, in den kolloiden Zustand überzugehen¹. Man findet darunter viele, die nicht oder nur sehr langsam durch Membranen diffundieren, sich leicht aussalzen lassen und durch entgegengesetzt geladene Kolloide fällbar sind. Unter dem Einfluß von Potentialdifferenzen werden ihre Ionen je nach der elektrischen Ladung ihrer Teilchen zur Anode oder Kathode geführt, wie *Picton* und *Linder*² zuerst gezeigt haben, eine Eigenschaft, die allerdings nicht beweisend ist für die Kolloidnatur, denn auch die gewöhnlichen Elektrolyte besitzen sie.

Vielleicht überzeugender noch als alle angeführten Eigenschaften wird die Kolloidnatur mancher Farbstoffe dargetan durch die ultramikroskopische Untersuchung. Es ist das Verdienst einiger Mediziner (*Raehlmann*, *Michaelis*, *Höber* u. a.), gezeigt zu haben, daß Farbstofflösungen zuweilen ganz erfüllt sind mit ultramikroskopischen Teilchen, selbst bei Verdünnungen der Lösungen bis zur Farblosigkeit.

Damit in Übereinstimmung stehen Versuche von *Krafft*³ über die Siedepunktserhöhung von Farbstofflösungen, in welchen dargetan wurde, daß manche dieser Salze in wässriger Lösung eine bedeutend geringere Siedepunktserhöhung hervorrufen als in alkoholischer.

159. Übersicht der Untersuchungen. (III. Aufl. Kap. 105.)

Die wissenschaftlichen Arbeiten, deren Gegenstand die Untersuchung von kolloiden Farbstofflösungen bildet, sind meist zurückzuführen auf Fragen, die bei der praktischen Anwendung derselben für Färbezwecke, sei es für die technische Färberei, sei es für die Färbung mikroskopischer Präparate oder

¹ Nach *W. Biltz* (van Bemmelen-Gedenkboek 1910, S. 108 bis 120) kommt aber nicht so sehr das Molekulargewicht wie die Anzahl der Atome im Molekül und die Konstitution für den kolloiden Charakter in Betracht (siehe Kap. 161).

² *H. Picton* und *E. S. Linder*: Journ. Chem. Soc. **71**, 568 bis 173 (1897).

³ *F. Krafft*: Ber. **32**, 1608 bis 1622 (1899).

lebender Zellen, aufgeworfen worden sind. Für diese Zwecke werden die Handelspräparate, also meistens durchaus nicht ganz reine Substanzen, entweder für sich, gewöhnlich aber unter Zusatz von Elektrolyten verwendet. Im Anschluß daran beziehen sich die meisten älteren Untersuchungen über den Zustand der Farbstofflösungen auf Lösungen, die aus solchen ungereinigten Handelspräparaten hergestellt wurden. Dieses Abweichen von der strengen Untersuchungsmethode der Chemiker, die es sich zunächst zur Aufgabe machen, reine Präparate herzustellen oder die Reinheit des Ausgangsmaterials zu prüfen, hat wohl zur Folge gehabt, daß gerade über den Zustand der kolloiden Farbstofflösungen vielfach einander widersprechende Mitteilungen gemacht worden sind. Es muß zur Rechtfertigung der erwähnten Untersuchungsart allerdings angeführt werden, daß jene Untersuchungen gerade mit Rücksicht auf die praktische Anwendung ausgeführt wurden, und daß bei ihr die Handelsfarbstoffe in ungereinigtem Zustande angewandt und sogar absichtlich mit verunreinigenden Zusätzen versehen wurden.

Die betreffenden Versuche behalten also einen gewissen Wert, selbst wenn sorgfältig durchgeführte Arbeiten mit reinen Farbstoffen zu teilweise abweichenden Resultaten kommen, denn die Praktiker wollen gerade die Eigenschaften derjenigen Lösungen kennenlernen, mit denen sie zu tun haben. Wenn man aber durch physikalisch-chemische Messungen die Eigenschaften eines Farbstoffs und seiner reinen wässerigen Lösungen kennenlernen will, muß man mit reinen Substanzen arbeiten und kann dann durch systematisch variierten Zusatz die Zustände herbeiführen, die den älteren Beobachtern als charakteristisch für den betreffenden Farbstoff gegolten haben.

Wichtige Anfänge in dieser Richtung sind von *Knecht*, *Bayliss*, *Biltz*, *v. Vegesack*¹ u. a. gemacht worden. Auch hier muß hervorgehoben werden, daß unter den üblichen Namen, wie Scharlach, Ponceau, Benzopurpurin usw., Farbstoffe mit verschiedener Konstitution und mit abweichenden Eigenschaften im Handel vorkommen. Man ist daher genötigt, wenn man Mißverständnisse vermeiden will, die gebrauchten Farbstoffe genau zu bezeichnen.

Es muß aber erwähnt werden, daß die hochmolekularen Farbstoffe, die gerade für die Kolloidchemie von Interesse sind, chemisch viel weniger gut definiert sind, als die aus reinen Fettsäuren gewonnenen Seifen, da die (zahlreichen) Reaktionen, welche zu ihrer Synthese führen, leicht etwas anders verlaufen können als nach der Formelgleichung, die auf dem Papier zu dem Farbstoff bestimmter Konstitution führt. So kann es kommen, daß die unter bestimmter Bezeichnung, z. B. Kongorot, käuflichen Farbstoffe nicht immer die gleichen Eigenschaften aufweisen, daß Isomere oder Polymere gebildet werden; immerhin machen sich kleine Unterschiede in der Konstitution meist bei kolloidchemischer Prüfung viel stärker bemerkbar als bei rein chemischer. Für derartige physikochemische Untersuchungen sind aber aus diesem Grunde Farbstoffe weniger geeignet als reine Alkalisalze der Fettsäuren.

Arbeiten, welche sich mit Farbstoffen befassen, lassen sich in folgender Weise einteilen:

¹ Vgl. III. Aufl., Kap. 105.

1. Solche, die sich mit der Untersuchung des Zustands des gelösten Farbstoffs befassen, mit der Ultramikroskopie, Diffusion, Dialyse, Elektrolytfällung der gelösten Substanz, mit der Feststellung des osmotischen Drucks, der Leitfähigkeit usw.

2. Solche, welche die Reaktionen der Farbstoffe untereinander, mit anderen Elektrolyten und mit positiv oder negativ geladenen anorganischen Kolloiden betreffen.

3. Arbeiten, welche die Reaktionen mit Substraten zum Gegenstand haben: technische Färberei, Färbung von Bakterien und anderen mikroskopischen Präparaten, besonders von lebenden Zellen.

160. Ultramikroskopie und Dialyse der Farbstoffe. (III. Aufl. Kap. 106.)

Nachdem schon *Raehlmann*¹ gezeigt hatte, daß manche Farbstofflösungen ganz erfüllt sind mit ultramikroskopischen Teilchen, befaßte sich *L. Michaelis*² mit einer näheren Untersuchung des Gegenstandes und versuchte eine Einteilung nach dem Aussehen der Lösungen im Ultramikroskop.

Einteilung nach dem ultramikroskopischen Bilde.

Nach *Michaelis* kann man die in Wasser gelösten Farbstoffe einteilen in:

1. die ultramikroskopisch total auflösbaren. Dahin gehören hochmolekulare Salze der Sulfosäuren, wie Anilinblau, wasserlösliches Indulin, Bayrischblau, Violett-schwarz; dann gewisse Pseudolösungen, wie die von Fuchsin in Anilinwasser, Fuchsin in Kochsalzlösung (in der Hitze hergestellt, beim Abkühlen unter Trübung violett bis blau werdend), das Produkt, welches man erhält durch Eingießen alkoholischer Lösungen von Scharlach in Wasser u. dgl. m.;

2. die partiell auflösbaren, bei welchen die gelöste Substanz in zwei Phasen enthalten ist, in normaler, optisch leerer Lösung und außerdem in Form ultramikroskopischer Teilchen. Hierher gehören konzentrierte, wässrige Lösungen von Fuchsin, Methylviolett, Neutralrot, Capriblau usw.;

3. die optisch völlig unaflösbaren, wie Fluorescein³, Eosin, Nilblau, Methylenblau, Magdalarot usw.

Michaelis findet unter anderem, daß die ultramikroskopisch total auflösbaren Farbstoffe die Fähigkeit besitzen, alle möglichen Substrate diffus anzufärben, während die deutlich färbenden Zellkernfarbstoffe der letzterwähnten Klasse angehören. Es sind dies die optisch unaflösbaren, basischen Farbsalze, wie Thionin, Methylenblau usw.

Über Diffusionsversuche von *Höber* und *Felicit Kemper* und *Teague* und *Buxton* siehe III. Aufl., S. 316.

Eine ausführliche Untersuchung von *Raehlmann*⁴ behandelt die ultramikroskopische Prüfung zahlreicher natürlicher und künstlicher färbender Substanzen, ferner einige Reaktionen derselben. Zu den optisch vollständig auflösbaren Farbstoffen gehört nach *Raehlmann* neben dem Alkaliblau auch das Benzoblauschwarz, das Kongoechtblau, das käufliche, wasserlösliche Chlorophyll, der kolloide Indigo. Wie bei kolloiden Metallen, ist auch hier die Farbe der Ultramikronen komplementär der Farbe im durchfallenden Licht.

Raehlmann studiert dann die Einwirkung der verschiedenen Farbstofflösungen aufeinander und beobachtete häufig ein gruppenweises Zusammen-

¹ *E. Raehlmann*: Physikal. Zeitschr. 4, 884 bis 890 (1903).

² *L. Michaelis*: Deutsche med. Wochenschr. 1904, 1534; Virchows Archiv 179, 195 bis 208 (1905).

³ Es handelt sich hier natürlich um wasserlösliche Alkalisalze des Fluoresceins, die gleichfalls als Fluorescein bezeichnet werden, und deren amikroskopische Feinheit in wäßriger Lösung schon von *Siedentopf* und *Zsigmondy* festgestellt wurde.

⁴ *E. Raehlmann*: Archiv f. d. ges. Physiol. 112, 128 bis 171 (1906).

treten der Submikronen, ferner bei Einwirkung auf Eiweißlösungen ein flockenartiges Zusammentreten der Farbstoffsubmikronen mit den Eiweißteilchen. Es lassen sich also auch bei den organischen Kolloiden gewisse Reaktionen ultramikroskopisch verfolgen, eine Beobachtung, die für das Studium von vielen Kolloidreaktionen bedeutungsvoll zu werden verspricht.

Bemerkenswert ist noch, daß *Rachlmann* bei gewöhnlicher Beobachtung im durchfallenden Lichte derartige, durch gegenseitige Einwirkung von Farbstoffen entstandene Flocken auch mit den stärksten Mikroskopobjektiven nicht wahrnehmen konnte, selbst wenn der Durchmesser der einzelnen Flocke bis 0,01 mm betrug.

*Wolfgang Ostwald*¹ hat eine größere Anzahl Indikatoren ultramikroskopisch untersucht, sowohl in neutraler wie in schwach saurer und alkalischer Lösung. In neutraler Lösung war mehr als die Hälfte der untersuchten Farbstoffe kolloid, und nur etwa ein Fünftel der Gesamtzahl erschien optisch leer. Bei Hinzufügen von Säure und Alkali, welche bekanntlich den Farbumschlag der Indikatoren herbeiführen, zeigten sich zumeist sehr beachtenswerte Änderungen des Zerteilungsgrades; bei den meisten Indikatoren war der Farbumschlag begleitet von einer Änderung des Dispersitätsgrades, so bei Phenolphthalein, welches in saurer oder neutraler Lösung farblos und kolloid erscheint, in schwach alkalischer Lösung rot, aber optisch leer. Ähnlich verhielten sich andere Phthaleinfarbstoffe.

Mit Kongorubin hat *Wo. Ostwald*² sehr interessante, hierhergehörige Versuche durchgeführt. Die wässrige Lösung dieses Farbstoffes ist purpurrot, wird bei Zusatz von Neutralsalzen, Säuren und Alkalien blauviolett, zeigt also gegenüber Elektrolyten dieselben Farbänderungen wie kolloides Gold. Die *Schulz*esche Wertigkeitsregel gilt hier wie bei Gold oder Arsensulfid. Die Blaufärbung ist auf Teilchenaggregation zurückzuführen, was durch Ultrafiltration und ultramikroskopische Untersuchungen bewiesen wurde. Verdünnen mit Wasser macht den Farbumschlag rückgängig, Schutzkolloide verhindern den Umschlag. Variationen des Dispersitätsgrades sind hier also bestimmend für die Farbänderungen.

Ähnliches könnte man auch bei den Farbsäuren für wahrscheinlich halten, die durch Mineralsäuren aus Kongorot und Benzopurpurin freigemacht werden, es sind gegen diese Auffassung aber insbesondere von *Hantzsch* Einwände erhoben worden. Darüber findet man eine Notiz in der III. Aufl. S. 318, 319, ebenso über Arbeiten von *Jerome Alexander* und von *Bayliss*, *Wedekind* und *Reinboldt*.

161. Zusammensetzung und Kolloidcharakter der Farbstoffe.

(III. Aufl. Kap. 107.)

Sucht man sich Rechenschaft darüber zu geben, von welchen Faktoren die Dialyse und damit im Zusammenhang der kolloide Charakter der Farbstoffe abhängt, so tritt vor allem der Einfluß der Größe der Farbstoffmoleküle

¹ Koll.-Zeitschr. 10, 97 und 132 (1912).

² *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. 24, 67 bis 69 (1919). *Schulemann*: Koll.-Zeitschr. 20, 113 (1917).

ins Auge. *Biltz*¹ hat an ca. 150 Farbstoffen (nach Versuchen von *F. Pfenning*) gezeigt, daß nicht so sehr das Molekulargewicht wie die Zahl der Atome im Molekül für die leichtere oder schwerere Passierbarkeit durch Membranen maßgebend ist.

Er definiert die „Molekulargröße“ nach der Zahl der Atome und findet, daß Farbstoffe bis zu ca. 45 Atomen im Molekül rasch diffundieren, solche mit 55 bis 70 langsam durch Membranen wandern, und Farbstoffe mit mehr als 70 Atomen im Molekül meist nicht dialysieren. Über den Einfluß der Atomzahl lagern sich konstitutive Einflüsse, vor allem der Einfluß der Sulfogruppe.

Wie die Sulfogruppe die Wasserlöslichkeit erhöht, wirkt sie auch erhöhend auf die Dialysierbarkeit; Farbstoffe mit 70 bis 95 Atomen im Molekül sollten nach der oben gegebenen Regel nicht durch Membranen diffundieren. Sie diffundieren aber leicht, wenn sie eine genügende Anzahl Sulfogruppen im Molekül enthalten. Von zwei Farbstoffen mit 76 bis 78 Atomen im Molekül: Alkaliblau 6 B und Echtsäureviolett 10 B dialysiert der erstere nicht, da er nur eine Sulfogruppe enthält, der letztere mit zwei Sulfogruppen im Molekül verhältnismäßig leicht. Die Alizarin-Gruppe benachteiligt die Dialyse so weit, daß Alizarinfarbstoffe mit nur 38 Atomen schlecht dialysieren, obgleich sie nach obiger Regel die Membran leicht durchdringen sollten. Derartige Regeln lassen sich mehrere aufstellen.

162. Löslichkeit der Farbstoffe.

Die hochmolekularen Farbstoffe besitzen ganz andere Verhältnisse der Löslichkeit in Wasser als die Seifen. Natriumstearat mit 56 Atomen im Molekül (Molekulargewicht = 306) löst sich leicht bis zu 25 Proz. und mehr in siedendem Wasser. Bei Zimmertemperatur aber ist es beinahe unlöslich. Kongorot hingegen mit einem Molekulargewicht von 668 (Atomzahl 70) löst sich in heißem Wasser viel weniger. Seine Löslichkeit bei Zimmertemperatur ist aber größer als die von Natriumstearat (z. B. rund 3 Proz.) bei 25°; darum bildet eine bei Siedetemperatur gesättigte Lösung von Kongorot nach dem Erkalten keine Gallerte, wohl aber ist die Lösung übersättigt und geneigt, ultramikroskopische Teilchen auszubilden, die als Mizellen in kolloider Lösung bleiben.

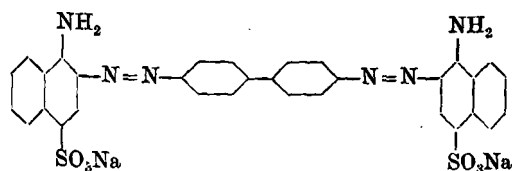
Noch deutlicher zeigt sich die Mizellbildung bei Benzopurpurin 4B, dessen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur häufig eine große Anzahl von ultramikroskopischen Krystallnadelchen aufweist.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ist also bei Farbstoffen viel geringer als bei Seifen. Sie ist aber bei kolloidchemischen Untersuchungen beachtenswert, weil die bei Siedetemperatur hergestellten Lösungen bei Zimmertemperatur übersättigt sind und leicht Alterungserscheinungen aufweisen.

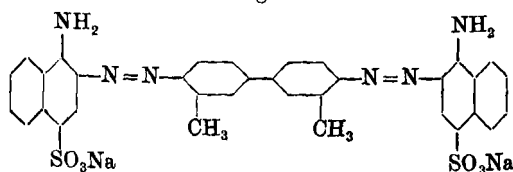
163. Zusammensetzung und Eigenschaften einiger Disazofarbstoffe.

Da wir im folgenden öfter auf bestimmte Disazofarbstoffe zurückkommen werden, wird dem Leser eine Zusammenstellung der Konstitution derselben willkommen sein. Danach kommen den folgenden Farbstoffen die über ihrem Namen stehenden Formeln zu.

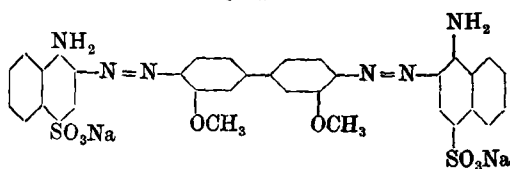
¹ *W. Biltz*: van Bemmelen-Gedenkboek, S. 108 bis 120 (1910).



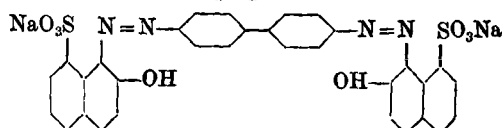
Kongorot.



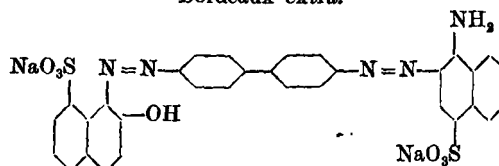
Benzopurpurin 4 B.



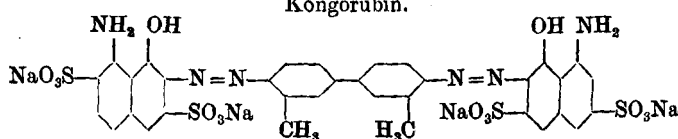
Benzopurpurin 10 B.



Bordeaux extra.



Kongorubin.



Benzoblau 3 B.

Die Teilchen dieser Farbstoffe in wässrigen Lösungen werden in der Regel von Pergamentmembranen bei Zimmertemperatur zurückgehalten. Dichteste Ultrafeinfilter halten sogar die „Farbstoffmoleküle“ zurück und färben sich dabei kaum an. Weniger dichte Ultrafeinfilter lassen sie hindurch (vgl. Kap. 25 der V. Auflage).

Im Ultramikroskop zeigt ein Farbstoff häufig Submikronen, Benzopurpurin 4 B sogar schöne Nadelchen, die nach zwei Dimensionen submikroskopisch und nach einer mikroskopisch sind (*Siedentopf*)¹.

¹ Näheres siehe *Zsigmondy*, Zeitschr. f. physikal. Chemie Bd. 111, 223, 1924 und *E. Beger* sowie *R. Meier*: Inaug.-Diss. Göttingen 1923 und 1925.

Das Verhalten bei der Ultrafiltration erkennt man aus der Tabelle.

Tabelle 39.
Ultrafiltration von wässrigen Lösungen der Farbstoffe und Löslichkeit derselben bei 25° C.

Kongorot	Benzopurpurin 4 B	Benzopurpurin 10 B	Bordeaux extra	Kongorubin	Benzoblau
Läßt sich auf dichtesten Ultrafeinfiltern konzentrieren, ohne dieselben anzufärben, geht durch weniger dichte hindurch, (Kap. 25.) Bei höherer Konzentration wird das Filter leichter durchdrungen als bei geringerer, ebenso bei Gegenwart von wenig Kochsalz.	Ist viel leichter zurückzuhalten als Kongorot. 15' Feinfilter halten meist Benzopurpurin zurück, ohne sich anzufärben.	Passiert trotz größeren Molekulargewichts leichter die Filter als Kongorot.	Passiert leichter die Filter als Kongorot.	Ähnlich wie Kongorot.	Passiert die Filter leichter als Kongorot, ist fast krystalloid gelöst.

Bezüglich der Löslichkeit der Farbstoffe bei bestimmter Temperatur sei erwähnt, daß die bei kolloiden Farbstoffen nicht konstant ist und von der Vorgeschichte und Anwesenheit von Spuren von Verunreinigungen abhängt¹. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse wie beim Vanadinpentoxyd vor, daher auch die einander widersprechenden Angaben in der Literatur.

Die vorhin erwähnten Alterungserscheinungen der Farbstofflösungen sind von *Biltz* und *Vegesack* näher studiert worden. Sie bereiteten Stammlösungen von Nachtblau und Benzopurpurin, ließen dieselben altern und untersuchten in bestimmten Zeitabständen die Änderung ihrer Leitfähigkeit und ihres osmotischen Drucks. Es zeigte sich, daß der osmotische Druck der Lösungen mit der Zeit abnahm, und die ultramikroskopische Untersuchung erwies gleichzeitig eine Zunahme der optischen Inhomogenität. Wurden verschieden konzentrierte Lösungen der Alterung unterworfen, so zeigte sich, daß die verdünnten viel langsamer alterten als die konzentrierteren, eine Erscheinung, die auch in anderen Fällen zu beobachten ist. Die Alterung läßt sich gleichfalls durch Messung der inneren Reibung dartun: die Zähigkeit der Lösungen nimmt mit der Zeit zu.

164. Osmotischer Druck und Leitfähigkeitsmessungen von Disazofarbstoffen.

Die Frage nach dem Zerteilungszustand der Farbstoffe Kongorot und Benzopurpurin wurde angeregt durch auffällige Beobachtungen bei der Messung des osmotischen Drucks und der Leitfähigkeit der Lösungen dieser Farbstoffe. Es handelt sich hier, wie aus den Ausführungen Kap. 163 hervorgeht, um die Lösungen der Natriumsalze hochmolekularer Sulfosäuren, bei welchen die

¹ Vgl. Inaug.-Diss. *W. Overbeck*, Göttingen 1926 und Inaug.-Diss. *R. Meier*, Göttingen 1925.

Membranhydrolyse unbedeutend ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können, wie wir sehen werden, auf Grund der Annahme, daß die Farbstoffe molekular zerteilt sind oder in echte Elektrolytionen zerfallen, nicht erklärt werden. Über die Geschichte dieser Untersuchungen, insbesondere über die Arbeiten von *Knecht*, *Bayliss*, *Donnan* und *Harris* und *W. Biltz* ist in Kap. 108 der III. Auflage dieses Buches ausführlichere Mitteilung gemacht.

Verfasser ließ diesen Gegenstand durch *Frl. E. Beger* und *E. Joël* nochmals untersuchen¹. Es zeigte sich, daß sowohl die Leitfähigkeitsmessungen wie die Messungen des osmotischen Druckes Zutrauen verdienen, da die Resultate früherer Forscher mit denen der eben genannten übereinstimmen; ferner zeigte sich, daß (nach *Thiessen*) Leitfähigkeitsmessungen mit Gleichstrom unter Berücksichtigung der Polarisierung dieselben Resultate ergaben wie solche mit Wechselstrom, und daß Messungen der Gefrierpunktserniedrigung zu demselben berechneten „Molekulargewicht“ führten wie die osmotischen.

Der ganze Komplex der Erscheinungen kann aber, wie erwähnt, nicht unter der Annahme einer molekularen Zerteilung der betreffenden Farbstoffe erklärt werden; auch die Annahme einer teilweisen Dissoziation und Aggregation der Farbstoffmoleküle reicht nicht aus, falls man auf dem Boden der klassischen Theorie der Elektrolyte die Erklärung sucht. Die Ergebnisse der Messungen des osmotischen Druckes bleiben im Widerspruch mit denen der Leitfähigkeit².

Wir stehen also vor dem Ergebnis, daß sowohl die osmotischen Messungen wie auch die Leitfähigkeitsbestimmungen Zutrauen verdienen, daß aber beide mit den Vorstellungen der klassischen Theorie nicht gleichzeitig in Einklang zu bringen sind.

Nur eine Annahme scheint diesen Widerspruch beheben zu können: Ein Teil der Natriumionen der Mizelle kann so gebunden sein, daß er zwar am Elektrizitätstransport teilnimmt, aber osmotisch unwirksam bleibt. Mehrere Vorstellungen über die Art der Bindung sind möglich, von denen zwei hier erwähnt seien: die eine nimmt an, daß die abdissoziierten Natriumionen in den z. B. schwammig gedachten Mizellionen zum Teil eingeschlossen sind, derart, daß sie sich beim Durchgang des elektrischen Stromes am Elektrizitätstransport beteiligen, osmotisch aber nicht wirksam sind.

Eine andere Erklärung könnte auf Grund der *Debye-Hückelschen* Elektrolyttheorie³ gesucht werden, indem man annimmt, daß die Anionen (eventuell mit Kationen) sich zu polyvalenten Micellionen vereinigen, und die Erniedrigung des osmotischen Druckes nicht nur auf die durch Aggregation verminderte Teilchenzahl, sondern auch auf die elektrische Anziehung zwischen diesen Mizellionen und den Natriumionen zurückzuführen sei⁴.

Hier sei nur erwähnt, daß man unter der Annahme von Mizellionen, die 10 bis 20 Elementarladungen tragen und einen Radius von 10^{-7} cm besitzen,

¹ *Zsigmondy*: Zeitschr. f. physikal. Chemie **111**, 211 bis 233 (1924).

² Näheres siehe Zeitschr. f. physikal. Chemie **111**, 216 bis 222 (1924).

³ *P. Debye* und *E. Hückel*: Physikal. Zeitschr. **24**, 185 und 305 (1923).

⁴ Vgl. Inaug.-Diss. *Meier* u. *Overbeck*.

eine Konstanz des osmotischen Druckes auf Grund der *Debye-Hückelschen* Theorie über ein größeres Gebiet voraussehen kann.

Die Versuche zur Bestimmung des Elektrolytäquivalents der Mizelle haben bei Kongorot und Benzopurpurin bisher noch nicht zu abschließenden Resultaten geführt. Nur eins läßt sich ersehen, daß das Elektroäquivalent nicht ganz konstant ist, sondern mit der Konzentration variiert und bei Verdünnung dem aus der Formel berechneten Farbstoffäquivalent zustrebt.

Auf die Ultrafiltrierbarkeit durch feinste Filter scheint weniger das Mizellgewicht oder die Größe des Mizellions, als die Größe des Ionenschwarms (abhängig von der Verdünnung) von Einfluß zu sein (vgl. auch Kap. 25, ferner Kap. 51a „Diffuse Doppelschicht“).

165. Kolloidfällung der Farbstoffe. (III. Aufl. Kap. 107.)

Die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten bei der gegenseitigen Fällung der Kolloide sind schon Kapitel 57 besprochen worden. Eine nicht unwichtige Ergänzung der Arbeiten und allgemeinen Resultate von *Biltz*¹, *Bechhold*², *Neisser* und *Friedemann*³ enthält die schon erwähnte Untersuchung von *Teague* und *Buxton*⁴. Von ihnen wurde die gegenseitige Fällung von entgegengesetzt geladenen Farbstoffen, ferner von verschiedenen organischen und anorganischen Kolloiden mit basischen wie sauren Farbstoffen untersucht.

Gültigkeit der
Biltzschen
Regel.

Im allgemeinen bestätigt sich die *Biltzsche* Regel, daß entgegengesetzt geladene Kolloide sich gegenseitig ausfällen, wenn sie in geeigneten Mischungsverhältnissen zusammentreffen, und daß außerhalb der Fällungszone keine Ausflockung eintritt. Als Erweiterung zu früheren Beobachtungen kommt noch hinzu, daß bei der gegenseitigen Fällung von Farbstoffen die Fällungszone um so weiter wird, je weniger kolloid die betreffenden Farbstoffe sind, und umgekehrt, daß die Fällungszone um so enger wird, je geringer die Diffusionsfähigkeit der betreffenden Farbstoffe ist. Als Beispiel sei die folgende Tabelle angeführt.

Teague und *Buxtons* Arbeit enthält eine größere Anzahl derartiger Tabellen, aus deren Inhalt sich immer wieder die Regel der gegenseitigen Ausfällung bestätigt hat, die besagt, daß hochkolloide Lösungen sich nur dann ausfällen, wenn die Farbstoffe in bestimmten Mengenverhältnissen zugegen sind, daß dann aber die Ausfällung eine vollständige ist. Das Optimum der Ausfällung liegt gerade bei jenen Mischungen, in welchen die Farbstoffe in äquivalenten Mengenverhältnissen enthalten sind; dies spricht dafür, daß bei den von *Buxton* und *Teague* angewendeten Lösungen sich salzartige Verbindungen der Farbstoffsäuren und -basen gebildet haben, die wegen ihrer geringen Löslichkeit ausfallen, geradeso wie Jodsilber, wenn man äquivalente Mengen von Silbernitrat und Jodkalium zusammenbringt.

¹ *W. Biltz*: Ber. **37**, 1095 bis 1116 (1904).

² *H. Bechhold*: Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 385 bis 423 (1904).

³ *M. Neisser* und *U. Friedemann*: Münch. med. Wochenschr. **51**, 465 bis 469, 827 bis 831 (1903/04).

⁴ Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 469 und 489; **62**, 287 (1908).

Tabelle 40.

Janusgrün, hoch kolloid, basisch ($1/100$), wird gefällt durch folgende saure Farbstoffe;

Konzentration in Prozent	Saure Farbstoffe				
	Hochkolloide Kongorot	Nigrosin	Mäßig kolloide Bleiblich. Scharlach	Wenig kolloide Eosin	Allizarinrot
$1/20$	—	—	—	—	—
$1/60$	—	—	—	+++	—
$1/100$	—	—	—	+++	+++
$1/200$	—	—	+	+++	+++
$1/240$	—	+++	+++	+++	+++
$1/280$	—	++	+++	+++	+++
$1/320$	—	+	+	+++	+++
$1/400$	+	—	+	+++	+++
$1/480$	+++	—	—	—	+++
$1/560$	—	—	—	—	+++
$1/800$	—	—	—	—	—

+ bedeutet geringe, ++ stärkere, +++ starke Fällung.
 — „ keine Fällung.

Es bleibt zu erklären, warum die vollständige Ausfällung nur dann eintritt, wenn die Farbstoffe in äquivalenten Mengen vorhanden sind, nicht dagegen, wenn einer der Farbstoffe im Überschuß vorliegt. Die Erklärung ist ganz analog der bei der Solbildung von Silberjodid gegebenen. Erklärung der Fällungserscheinungen.

Wenn sich wie bei gewöhnlichen Ionenreaktionen durch Zusammentritt von Anion und Kation neutrale Teilchen eines praktisch unlöslichen Körpers bilden, so ist, bei Abwesenheit von Schutzkolloid, ihr Bestreben, sich zu größeren Komplexen zu vereinigen, meist so groß, daß Niederschlagsbildung eintritt. Beständigkeit würde der feinen Zerteilung nur dann zukommen, wenn die Teilchen elektrisch geladen wären. Diese elektrische Ladung bildet sich aber sofort, wenn einer oder der andere der reagierenden hochmolekularen Farbstoffe im Überschuß vorhanden ist¹.

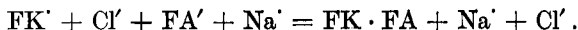
Ist der im Überschuß vorhandene Farbstoff ein saurer, so werden die Anionen von den Neutralteilchen sofort adsorbiert, und man erhält ein negativ geladenes Hydrosol. Ist der basische Farbstoff im Überschuß vorhanden, so spielen dessen Kationen dieselbe Rolle, und man erhält ein positives Hydrosol.

Den Vorgang kann man etwa durch folgende Formelbilder veranschaulichen, worin der Einfachheit halber die Reaktion zwischen einwertigen Anionen und Kationen betrachtet wird:

FA' stelle ein einwertiges Farbstoffanion, FK' ein einwertiges Farbstoffkation dar. Gießen wir die verdünnten Lösungen etwa des Chlorides eines basischen und des Natriumsalzes eines sauren Farbstoffes in äquivalenten Mengen zusammen, so haben wir, vollständige elektrolytische Dissoziation vorausgesetzt², die Reaktion:

¹ Die Konzentration der fallenden Elektrolyte (NaCl, KCl usw), die bei der Reaktion gebildet werden, ist zu klein, um Koagulation zu bewirken.

² Von Hydrolyse wird hier abgesehen, also vorausgesetzt, daß es sich um Salze genügend starker Säuren und Basen handelt.

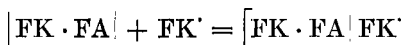


Die praktisch unlösliche Verbindung $\text{FK} \cdot \text{FA}$ wird zunächst in Ultramikronen ausgeschieden, die sich, wenn sie keine elektrische Ladung tragen, weiterhin flockenartig zusammenlagern und dann sedimentieren.

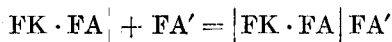
Ein so gebildetes ultramikroskopisches Teilchen (oder einen ultramikroskopischen Komplex von mehreren derselben) können wir, ähnlich wie bisher, bezeichnen mit



Ist nun ein Farbstoff im Überschuß, so werden seine stark adsorbierbaren färbenden Ionen sich mit den Ultramikronen vereinigen und je nach der Natur des Farbstoffes (sauer oder basisch) die Neutralteilchen aufladen:



bei Überschuß von Farbstoffkationen und



bei Überschuß von Farbstoffanionen.

Die Lösung erhält wegen der sofort entstehenden größeren Teilchenaggregate die Eigenschaft eines irreversiblen Hydrosols, dessen Beständigkeit in erster Linie von der Ladung abhängt resp. von dem Verhältnis Masse zu Ladung.

Die färbenden Ionen hochkolloider Farbstoffe werden bekanntlich von allen möglichen Substanzen stark adsorbiert, so daß die elektrische Aufladung durch sie nichts Auffallendes hat. Bei weniger kolloiden Farbstoffen kann sowohl die Löslichkeit der gebildeten Salze¹, als auch das geringere Adsorptionsvermögen der Farbstoffionen die breiteren Fällungszonen bedingen. Hier hat man ähnliche Verhältnisse, wie sie etwa bei der Ausfällung eines schwer löslichen anorganischen Salzes (Bariumsulfat, Magnesiumammoniumphosphat usw.) obwalten, wo Solbildung wegen der entstehenden größeren Teilchen nicht oder nur schwierig eintritt (Kap. 57 u. Kap. 78 C).

Daß es sich aber bei der gegenseitigen Fällung der Farbstoffe nicht immer um gewöhnliche Ionenreaktionen handelt, bei welchen die ausfallenden Substanzen in äquivalenten Verhältnissen sich verbinden, geht aus der Existenz solcher Farbstofflösungen hervor, die ultramikroskopisch vollständig auflösbar sind. Wir werden daher den vorhin besprochenen Fall nur als einen Spezialfall der allgemeinen gegenseitigen Fällung ansehen können.

Die gegenseitige Fällung der Farbstoffe schließt sich ja durchaus an die gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide an, ebenso wie an die Fällungsreaktionen gewöhnlicher Elektrolyte.

Verfasser hat vor Jahren die Beobachtung gemacht, daß kolloides Gold durch basische Farbstoffe gefällt werden kann; zuweilen, bei geeigneten Mischungsverhältnissen, war die Fällung von Gold und Fuchsin, Gold und Methylviolet eine vollständige unter Entfärbung der über dem Niederschlag

¹ Welche eine Vergrößerung der Submikronen bedingt, s. Kap. 153.

stehenden Flüssigkeit. Hier kann es sich nicht um eine chemische Reaktion zwischen dem metallischem Gold und dem Farbstoffkation handeln; die nähere Untersuchung ergab, daß auch hier eine ziemlich enge Fällungszone bestand und daß bei ihrem Überschreiten Schutzwirkung eintrat. Die gebildeten Niederschläge gaben an destilliertes Wasser kein Fuchsin ab, wohl aber löste sich der Farbstoff in absolutem Alkohol, während der ungelöst bleibende Rückstand, der nach Drücken mit einem Achatstab Metallganz zeigte, aus Gold bestand.

166. Schutzwirkungen bei Farbstoffen. (III. Aufl. Kap. 110).

Farbstoffe als Schutzstoffe. Recht interessante Beobachtungen über eine eigenartige Schutzwirkung, welche Farbstoffe auf kolloides Bromsilber ausüben, sind von *Lüppo-Cramer* beschrieben worden¹. Schon von *Eder*² ist darauf hingewiesen worden, daß die Adsorption der Farbstoffe durch das Bromsilberkorn eine wichtige Bedingung für die optische Sensibilisierung des Bromsilbers darstellt. *v. Hübl*³ bestätigte und erweiterte die Befunde *Eders*.

Im Zusammenhang mit dieser Sorption von Farbstoffen steht deren Schutzwirkung. *Lüppo-Cramer*¹ fand, daß Erythrosin eine sehr kräftige Schutzwirkung auf das Hydrosol des Bromsilbers ausübt. So wurden z. B. 50 ccm Bromsilberhydrosol mit ca. 0,2 Proz. AgBr von 1 ccm Erythrosinlösung (1 : 400) gegen die fällende Wirkung von 5 ccm einer 10proz. Lösung von Natriumsulfat oder Kaliumnitrat nahezu vollständig geschützt; die Lösung blieb viele Tage lang unverändert, während ohne den Farbstoffzusatz in wenigen Augenblicken Ausfällung des Bromsilbers erfolgt.

Auch gegen die koagulierende Wirkung von Ammoniak schützt Erythrosin weitgehend; 5 ccm einer auf das Hundertfache verdünnten Ammoniaklösung von 0,91 spez. Gew. fällen ungefärbtes Hydrosol bald völlig aus, während das gefärbte Hydrosol tagelang geschützt bleibt. Gegen die spontane Trübung des reinen Bromsilberhydrosols schützt Erythrosin wochenlang, und auch das an sich kaum haltbare Chlorsilberhydrosol wird durch Anfärbung haltbarer. Die gleiche Schutzwirkung zeigt sich auch gegenüber der Koagulation durch Temperaturerhöhung. Das reine Hydrosol wird beim Aufkochen so gleich undurchsichtig; das gefärbte bleibt unverändert.

Der Farbstoff schützt zwar etwas das kolloide Gold, jedoch zu wenig, um die Goldzahl feststellen zu können, während Gelatine ein ausgezeichnetes Schutzkolloid darstellt.

Es ist ersichtlich, daß die Schutzwirkung des genannten Farbstoffes auf kolloides Bromsilber anderer Art sein muß als die der Schutzkolloide gegenüber dem kolloiden Golde. Die Schutzwirkung gegenüber der Fällung durch Alkalisalze dürfte wohl auf Adsorption von Farbstoffanionen beruhen, die dem Bromsilber eine erhöhte Beständigkeit erteilen etwa dadurch, daß sie sich der

¹ *Lüppo-Cramer*: Photographische Probleme. Halle 1907, S. 26 bis 33.

² *M. Eder*: Handb. d. Photogr. 3 (5. Aufl.), 152.

³ *A. v. Hübl*: *Eder*s Jahrbuch für 1894, S. 189.

Aufnahme von entladenden Kationen widersetzen. Neben jener Ionenadsorption tritt, wie schon oben angedeutet, Adsorption des Farbstoffes selbst ein.

*Elisabeth F. Stevenson*¹ hat sowohl Adsorption des Farbstoffes an den Bromsilberteilchen des Hydrosols, wie auch erhöhte elektrische Ladung derselben feststellen können; ersteres durch Ultrafiltration der bromsilberhaltigen und der bromsilberfreien Farbstofflösung, letzteres durch Überführungsversuche.

Mit Schutzkolloid geschützte Farbstoffe. Wie bekannt gibt es Farbstoffe, die selbst höchst elektrolytempfindlich sind. Dahin gehört Kongorot und Benzopurpurin, die von Erdalkalisalzen leicht koaguliert werden.

Aus einer Untersuchung von *Bayliss*² geht hervor, daß derartige Farbstofffällungen durch Schutzkolloide geradeso hintangehalten werden können, wie die von kolloidem Gold. Ähnliches hat *Wo. Ostwald* bei Kongorubin beobachtet³.

Als Schutzkolloid wurde der Kongorotlösung eine dialysierte Lösung von *Grüblers* Serumeiweiß zugefügt. Eine solche Lösung wird durch $\frac{2}{100}$ CaSO_4 nicht gefällt, während ohne die Anwesenheit von Schutzkolloid sofortige Koagulation eintritt. Die ultramikroskopische Untersuchung ergab, daß das koagulierte Kongorot durch die Schutzwirkung der Eiweißlösung am Ausfallen verhindert war. Die entstehenden Partikelchen hatten sich mit dem Eiweiß vereinigt und wurden auf diese Weise vor Fällung geschützt.

167. Färberei. (III. Aufl. Kap. 111.)

Bei der Färberei kommt es darauf an, färbende Stoffe den tierischen oder pflanzlichen Fasern derart einzuverleiben, daß sie den Anforderungen des Gebrauchs entsprechen.

Für die Theorie der Färberei kommen zunächst zwei Fragen in Betracht: 1. Wie gelangen die Farbstoffe ins Innere der Faser und 2. warum werden sie darin waschecht festgehalten.

Die erste Frage kann erst dann korrekt behandelt werden, wenn wir über den ultramikroskopischen Bau der Faser genauer unterrichtet sein werden.

Die Vorstellung, daß die Fasern „homogen“ sind, wie sie uns im Mikroskop erscheinen⁴, führt notwendig zur Annahme, daß die Farbstoffe nur durch Auflösung in der Substanz der Faser ins Innere derselben gelangen können.

Es muß also, wenn man die Faser selbst als homogen im Sinne der Phasenlehre ansieht, eine Löslichkeit des Farbstoffes in ihr vorausgesetzt werden. In dieser Auffassung liegt die Grundlage von *O. N. Witts* Theorie der Färberei, welche aber nur dann die „Waschechtheit“ der Fär-

¹ *E. F. Stevenson*: Koll. Zeitschr. 10, 249 (1912).

² *W. M. Bayliss*: Koll. Zeitschr. 6, 23 bis 32 (1910).

³ l. c. Kap. 161.

⁴ Von mikroskopischen Inhomogenitäten (wie Bändern, Fasern, Schuppen usw.) die für die Färberei keine Rolle spielen, wird hier abgesehen.

bung erklären würde, wenn man die weitere Annahme macht, daß der Teilungskoeffizient zwischen Faser und „Flotte“ sehr zugunsten der Faser liegt.

Daß eine echte Lösung von Farbstoffen in Fasern eine wichtige Rolle spielen kann, wurde durch sehr überzeugende Versuche von *K. H. Meyer*¹ erwiesen. Er fand, daß die Verteilung einer Reihe färbender Substanzen zwischen ihrer wäßrigen Lösung und der darin eingebrachten Faser nahezu streng dem *Henry*schen Gesetz folgt, so daß eine echte Lösung des färbenden Körpers im Fasermaterial vorliegt. Dieser Befund ist bei den von *K. H. Meyer* untersuchten Systemen um so sicherer, als die Mengen der aufgenommenen färbenden Materialien viel zu groß sind, als daß man ausschließlich eine Adsorption an etwa vorhandenen Grenzflächen annehmen könnte. Vorgenommen wurden die Versuche von *K. H. Meyer* an sehr verschiedenen Fasern, z. B. an Fäden aus Acetylcellulose, Nitrocellulose (Acetat- und Nitroseite), Seide, sowie an normaler und chemisch vorbehandelter Wolle. Als „Farbstoff“ diente vorwiegend o-Nitranilin.

Aus diesen Versuchen von *K. H. Meyer* ergibt sich die Bedeutung, die eine Lösung von Farbstoff in der Faser für den Färbevorgang besitzt. Allerdings würden erst viel weiter ausgedehnte Versuche erweisen, ob die Vorstellung der Lösung des Farbstoffes im Substrat allgemeine Gültigkeit hat. Denn sowohl die Substrate der Färberei, die Fasern, als auch die Farbstoffe selbst sind chemisch und physikalisch sehr verschiedenartige Körper.

Bekanntlich zerteilen sich viele häufig angewandte und sehr brauchbare Farbstoffe in Wasser zu kolloiden Partikeln. Bei derartigen Farbstoffen, die noch dazu chemisch sehr verschieden zusammengesetzt sind, ist eine echte Lösung im Material der Faser nicht durch Versuche, wie sie von *K. H. Meyer* angestellt wurden, erwiesen. Eine wirkliche Lösung ist auch bei der Größe der kolloiden Farbstoffteilchen nicht ohne weiteres vorstellbar, da diese ja von feinporigen Membranen (Ultrafeinfilter²) zurückgehalten werden und diese häufig nicht einmal anfärben.

In derartigen Fällen, in denen man mit einer echten Lösung des Farbstoffes in der Fasersubstanz nicht ohne weiteres rechnen darf, kann man sich eine wahrscheinliche Vorstellung von dem Eindringen der färbenden Substanzen in die Faser machen unter der Voraussetzung, daß die Faser trotz ihres homogenen Aussehens eine submikroskopische³ oder amikroskopische Struktur besitzt und von Hohlräumen durchsetzt ist, ähnlich wie das Gel der Kieselsäure. Dann würde das Eindringen dieser Farbstoffe in erster Linie auf Diffusion in den die Einzelfaser durchsetzenden flüssigkeiterfüllten Kanälchen zurückzuführen sein: die Färbung könnte, auch wenn den Farbstoffen keinerlei Löslichkeit in der Wolle, Baumwolle usw. zukommt, durch Anlagerung der Farbmoleküle an die amikroskopischen Wände der Micelle (vgl. Kap. 16) zustande kommen.

¹ *K. H. Meyer*, vgl. die Zusammenfassung in den „Naturwissenschaften“ 15, 129 (1927). Dort sind auch ausführliche Literaturangaben zu finden.

² S. Kap. 25, S. 68.

³ Die Strukturelemente können submikroskopisch sein und nur infolge ihrer dichten Lagerung amikroskopisch werden.

Diese Vorstellung liegt der „Adsorptionstheorie“ der Färberei zugrunde. Daß eine ultramikroskopische Struktur vorhanden ist, dafür liegen gute Gründe vor. Schon *Nägeli* hat in seiner Micellatheorie diese Anschauung vertreten und deren Richtigkeit besonders durch seine Beobachtungen über Quellungserscheinungen zu begründen versucht. Das Vorhandensein einer ultramikroskopischen Struktur der Faser, also auch das von Hohlräumen wird schon dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die verschiedensten Flüssigkeiten in die Faser leicht einzudringen vermögen, Flüssigkeiten, von denen man nicht ohne weiteres eine Lösung in der Fasersubstanz voraussetzen kann. Auch aus Beobachtungen von *H. Ambrohn* über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung in Cellulose und Nitrocellulose (Kap. 28), ferner über den Pleochroismus gefärbter Fasern darf geschlossen werden, daß die Amikronen derselben räumlich und optisch anisotrop sind, und daß in die regelmäßigen Zwischenräume zwischen den einzelnen Micellen Flüssigkeiten von sehr verschiedenem Brechungsvermögen oder auch Farbstoffe eingelagert werden können. Die Untersuchungen *Scherrers* und *Herzogs* haben ebenfalls das Vorhandensein krystalliner Teilchen mit Sicherheit ergeben.

Die nächste Frage ist die nach der Größe der zwischen den Micellen vorhandenen Zwischenräume. Obgleich eingehende quantitative Versuche zunächst noch fehlen, können wir jetzt schon eine nicht unwichtige Aussage darüber machen. Benzopurpurin wird von dichten Kollodiumhäutchen zurückgehalten und vermag nicht in ein genügend feinporiges Kieselgel einzudringen. In Baumwollfasern dringt der Farbstoff hingegen leicht ein und reichert sich darin an, und das läßt darauf schließen, daß die Zwischenräume zwischen den Micellen der feuchten Baumwolle einen Durchmesser haben, der größer als etwa $5\text{ m}\mu$ ist¹. Die obere Grenze ist durch die mikroskopische Unsichtbarkeit der Hohlräume gegeben.

Durch die hier erwähnten Tatsachen erhält nun die Adsorptionstheorie gegenüber der Lösungstheorie eine nicht unwesentliche Stütze. Wir brauchen nicht mehr die etwas unwahrscheinliche Annahme zu machen, daß Farbstoffe mit hohem Molekulargewicht in der Fasersubstanz leicht löslich seien: wir kommen vielmehr zu einer sehr einleuchtenden Erklärung für das Eindringen aller Farbstoffe in die Faser: die Farbstoffe dringen durch intermicellare Hohlräume in die Fasern ein.

Bezüglich der zweiten oben aufgestellten Frage, nämlich der Fixierung des Farbstoffes in der Faser, steht aber die Adsorptionstheorie vor einer ähnlichen Schwierigkeit wie die Lösungstheorie. Wodurch wird der adsorbierte Farbstoff von der Faser festgehalten? Die echte Adsorption ist ja ein reversibler Prozeß. Es müßte also gelingen, den adsorbierten Farbstoff wieder vollständig aus der Faser herauszuwaschen. Hier setzt die chemische Theorie ein. Nach dieser wird der Farbstoff von der Faser festgehalten durch Bildung unlöslicher Verbindungen. Besonders die Wollfärberei und das Färben unter An-

¹ Gestützt auf Grund der Untersuchung der Größe der Hohlräume im trockenen Gel der Kieselsäure, s. dort.

wendung von Beizen wird in einleuchtender Weise auf chemische Reaktionen zwischen Farbstoff und Faser, oder Farbstoff und Beize zurückgeführt. Die Schafwolle z. B. enthält eine durch Kochen mit Alkalien abspaltbare eiweiß-ähnliche Substanz, die „Lanuginsäure“, die als amphoter Kolloid sowohl mit Säuren wie mit Basen Verbindungen eingehen kann. Die Wollfärberei könnte also auf Bildung unlöslicher, salzähnlicher Verbindungen der Lanuginsäure mit den Farbstoffsäuren oder -basen zurückzuführen sein.

Sehr eingehende Versuche über diesen Gegenstand wurden von *K. H. Meyer*¹ angestellt. Dieser fand, daß von der Wolle maximal stets äquivalente Mengen von Säuren gebunden werden unabhängig von der Art der Säuren, und daß die sauren Farbstoffe in völlig analoger Weise von der Wolle festgehalten werden, wie die Säuren. Es ergab sich, daß zur Bindung von 1 Gramm-äquivalent Säure rund 1200 g Wolle notwendig sind². Die Versuche von *K. H. Meyer* ergaben einen sehr bündigen Beweis für die chemische Theorie der Wollfärbung und erweisen die Bindung der sauren Farbstoffe an die Wolle als eine Salzbildung.

Erheblichen Schwierigkeiten begegnet jedoch die chemische Theorie bei der Erklärung der Färbung von Baumwolle durch Benzidinfarbstoffe, wie Kongorot. Das Farbsalz wird als solches von der Faser aufgenommen, und chemische Umsetzungen sind hier (bei diesem Kohlehydrat) recht unwahrscheinlich. Vieles spricht für die Adsorption der betreffenden Farbstoffe.

Schon *v. Georgievics*³ stellte fest, daß die Aufnahme von Benzidinfarbstoffen an Fasern durch die bekannte Exponentialformel $\frac{x}{m} = \alpha C^n$ ausgedrückt werden kann.

Appleyard und *Walker*⁴, *Biltz*⁵, *Freundlich* und *Losev*⁶ fanden dann, daß die Adsorptionsisotherme die Aufnahme von vielen Faserstoffen sowohl durch Fasern wie durch Kohle auszudrücken vermag. *Biltz* fand das gleiche auch für die Aufnahme von anorganischen Kolloiden, wie Molybdänblau, kolloidem Eisenoxyd, Vanadinpentoxyd usw., durch Seide und andere Faserstoffe. Die Adsorptionskurven sind ganz ähnlich denjenigen, welche bei der Färbung durch die üblichen Farbstoffe auftreten. Er zeigte ferner, daß man die Faser durch das Hydrogel der Tonerde ersetzen und auch hier ähnliche Vorgänge beobachten kann.

Walker und *Appleyard* wiesen auf die Verschiedenheiten im quantitativen Verlauf der Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide einerseits, durch krystallisiertes Diphenylamin (das mit der Pikrinsäure unter Salzbildung reagiert) andererseits hin. Im ersten Falle erfolgte die Aufnahme nach der Ad-

¹ *Kurt H. Meyer*: Naturw. 15, 131 (1927); daselbst auch weitere Literatur.

² Die zur Bindung von 1 Gramm-äquivalent Säure notwendige Menge von Eiweißkörpern z. B. Gelatine, Albumin u. dgl. ist von der gleichen Größenordnung.

³ *G. v. Georgievics* Monatshefte f. Chemie 15, 705 bis 717 (1894). (S. auch 2. Aufl. S. 327.)

⁴ *J. Appleyard* und *J. Walker* Journ. Chem. Soc. 69, 1334 bis 1349 (1896).

⁵ *W. Biltz*: Ber. 37, 1766 bis 1775 (1904); 38, 2963 bis 2973, 2973 bis 2977 (1905).

⁶ *H. Freundlich* und *G. Losev*: Zeitschr. f. physikal. Chemie 59, 284 bis 312 (1907).

sorptions-Isotherme, im letzten nach der für die Bildung krystallisierter Verbindungen gültigen, gebrochenen Linie¹. Dennoch bleiben die gegen die Beweiskraft der Adsorptions-Isotherme früher angeführten Gründe bestehen, und wir müssen im Auge behalten, daß die Vorgänge, welche zur Bildung einer echten Färbung führen, sehr mannigfaltiger Natur sein können; der Chemiker wird kaum zugeben, daß ein chemischer Vorgang, der von vornherein wahrscheinlich ist, nicht stattfinden sollte. Daneben dürfen wir jedoch keinesfalls die Wichtigkeit der Adsorption aus dem Auge verlieren. Diese tritt an Grenzflächen mehr oder weniger stark im Prinzip immer auf und darf bei Erklärungsversuchen des Färbemechanismus nicht vernachlässigt werden².

Der irreversible Verlauf der Farbstoffaufnahme bei waschechten Färbungen kann übrigens auch ohne die Annahme einer chemischen Bindung gedeutet werden: man kann u. a. eine Umwandlung der Farbstoffe in unlösliche Modifikationen, wie sie bei der Adsorption von Farbstoffbasen durch Kohle von *Freundlich* und *Losev* beobachtet wurde¹, annehmen.

Dann aber müssen wir die noch immer nicht genügend gewürdigten Erfahrungen der Kolloidchemie heranziehen, aus denen ganz unzweideutig hervorgeht, daß die irreversible Aufnahme eines gelösten Kolloids durch ein Gel, einen porösen Körper usw. eine ganz allgemein bekannte und häufige Erscheinung ist. Kolloides Gold wird vom Gel der Tonerde, von gebeizter Wolle und, falls die Teilchen genügend groß sind, von Benzoltröpfchen aufgenommen, Molybdänblau von Kohle, die verschiedensten Kolloide, auch wenn ihre Teilchen im Ultramikroskop sichtbar sind, durch geeignete Gele, durch Kohle usw. Warum sollten nicht auch Farbstoffe irreversibel von der Faser adsorbiert werden? Hier wie dort können wir als Ursache der irreversiblen Verdichtung molekulare Anziehungskräfte annehmen; sie werden um so mehr zur Geltung kommen, je größer die Teilchen sind. Zwischen Kolloidteilchen und Molekül oder Ionen ist, wie in Kap. 39—44 gezeigt wurde, kein prinzipieller Unterschied zu machen; ihnen allen kommt die gleiche kinetische Energie zu. Je größer die Teilchen sind, um so geringer wird aber die mittlere Geschwindigkeit ihrer Bewegung, um so schwerer werden sie aus einem gegebenen Anziehungsbereich sich entfernen können³. Die leichtere Kondensierbarkeit größerer Moleküle läßt überdies darauf schließen, daß bei ihnen die molekulare Anziehung größer ist als bei kleineren.

Bei den noch größeren Kolloidteilchen ist irreversible Aggregation untereinander und an festen Wänden etwas Alltägliches; unterstützt wird dieselbe bekanntlich durch entgegengesetzte elektrische Ladung, und so ist zu er-

¹ Näheres siehe 1. u. 2. Auflage dieses Buches bei „Färberei“. Auch *Freundlich* hat zugunsten der Adsorptionstheorie bei der Färberei eine Reihe von Gründen angeführt.

² Vgl. eine in Vorbereitung befindliche Monographie von *E. Hückel*: Die Theorien der Adsorption (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen v. *R. Zsigmondy*).

³ Nach statistischer Betrachtung kommt es wesentlich auf den Ausdruck $e \frac{\varphi}{RT}$ an, worin φ die Energie der Anziehung ist.

warten, daß auch der Färbevorgang dadurch gefördert wird, daß Faser und die Farbstoffteilchen entgegengesetzte elektrische Ladung tragen (siehe d. folg. Kap.).

Hier sei noch auf die Untersuchungen von *Haller* hingewiesen, die Kap. 30, S. 98 des I. Teils dieser Auflage erwähnt sind.

Auf eine schon oben erwähnte, sehr interessante Tatsache muß hier noch besonders hingewiesen werden. Es handelt sich um den von *H. Ambronn*¹ beobachteten Pleochroismus gefärbter Fasern; er tritt nicht immer auf, sondern hauptsächlich dann, wenn der färbende Körper selbst als Krystall pleochroitisch ist. Bei den mit solchen Farbstoffen gefärbten Fasern zeigt sich aber derselbe Pleochroismus, der auch dem krystallisierten Stoffe zukommt. Dünne Jodkryställchen sind dichroitisch, ähnlich wie Turmalin, und erscheinen im polarisierten Licht je nach der Lage der Polarisationsebene blauschwarz oder weiß. Derselbe Dichroismus erscheint auch bei den mit Chlorzinklösung blauschwarz gefärbten Fäden (während andere Fasern, die sich mit dem genannten Reagens nur braun färben, keinen Dichroismus aufweisen). Wie *Ambronn* hervorhebt, handelt es sich hier offenbar um orientierte Anordnung kleinster Jodkryställchen, und ähnliches gilt auch von vielen Farbstoffen. Die Pflanzenfaser verdichtet also nicht nur gelöste Substanzen auf ihrer Oberfläche zu amikroskopischen Krystallen oder krystallähnlichen Gebilden, sondern sie vermag auch eine orientierende Wirkung auf dieselben auszuüben. Derartige überraschende Wirkungen, welche das Vorhandensein von bisher kaum beachteten Naturkräften erkennen lassen, dürfen nicht mehr unberücksichtigt bleiben, auch wenn sie sich den jetzt herrschenden Theorien nicht glatt einfügen lassen.

Der Dichroismus gefärbter Fasern ist von *Ambronn* vielfach beobachtet worden. Besonders schön tritt er z. B. bei den mit Kongorot gefärbten Ramiefasern auf. Solche Fasern erscheinen im Polarisationsmikroskop bei einer bestimmten Stellung des Polarisators tief gelbrot gefärbt; dreht man das Nikolsche Prisma um 90°, so verschwindet die Farbe fast vollständig; sie tritt aber sofort wieder auf, wenn man den Polarisator an die ursprüngliche Stellung bringt².

¹ *H. Ambronn*: Wied. Annalen **34**, 340 (1888); Berichte d. Deutsch. Bot. Ges. **6**, 226 (1888); **7**, 103 (1889); Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. math. phys. Kl. **48**, 613 (1896); Gött. Nachr. math.-phys. Kl. **299** (1910); s. ferner bez. des Dichroismus von Jod *Sirks*: Pogg. Annalen **143**, 439 (1871).

² Aus einer auf Veranlassung von *Vongerichten* in Jena ausgeführten Dissertationsarbeit von *Kurt Fox* (Jena 1906) entnehme ich folgendes:

Zur Prüfung auf Dichroismus kamen mehrere hundert Proben gefärbter Fasern. Der Dichroismus ist auf Wolle viel schwächer als auf pflanzlichen Fasern (Ramie). Bei Ramie wird eine große Regelmäßigkeit beobachtet: Die mit basischen oder sauren Farbstoffen direkt gefärbte Pflanzenfaser zeigt starken Dichroismus; war die Faser vorgebeizt, so zeigte sie keinen oder nur schwachen Dichroismus. — Die eingelagerten Bestandteile der Beize verhindern also das Zustandekommen des Dichroismus oder — nach obiger Anschauung — die orientierte Anlagerung der Farbstoffmoleküle. — Über den sehr starken Dichroismus der mit Ag und Au gefärbten Faser vgl. auch *E. Kolbe*, Inaug.-Diss. Jena 1912.

Alle diese Tatsachen sind für die Theorie der Färberei von größter Wichtigkeit, denn sie lassen nicht nur Rückschlüsse auf die Natur der Faser, sondern auch auf die Lagerung der Farbstoffe innerhalb der gefärbten Substanzen zu.

Auf eine eingehende und objektive Darstellung der älteren Theorien der Färberei von *P. E. King* sei hier verwiesen¹. Man vgl. übrigens *Ambronn* und *Frey*: Das Polarisationsmikroskop und seine Anwendung in der Kolloidforschung und Färberei.

168. Kapillaranalyse. (III. Aufl. Kap. 112.)

Wie *Schoenbein*² zuerst gezeigt hat, steigen gelöste Stoffe in Streifen aus ungeleimtem Papier ungleich hoch empor. Gewöhnlich eilt das Wasser den gelösten Stoffen voran, aber auch die Höhe, bis zu welcher diese mitgenommen werden, ist verschieden. So wurden beim Eintauchen von Filtrierpapier in Natronlösung nur sieben Zehntel, beim Eintauchen in Barytlösung nur drei Zehntel und beim Eintauchen in Kalklösung kaum ein Zehntel des benetzten Papiers durch Curcumatinktur gebräunt. Ähnliche Verhältnisse traten auf, als die Papierstreifen in Säure- oder Farbstofflösungen getaucht wurden: die gelösten Substanzen folgten dem Anstieg des Wassers bis zu sehr verschiedenen Höhen.

Als Ursache der beschriebenen Erscheinungen ist nach *W. Ostwald*³ die Adsorption der gelösten Stoffe anzusehen. *Goppelsroeder*⁴, der diese Verhältnisse sehr eingehend studierte, gelangte zu einem analytischen Trennungungsverfahren, das weitgehende Anwendung bei den Untersuchungen von Farbstoffen, Alkaloiden, Ölen usw. zu finden geeignet ist. Er untersuchte unter anderem auch das Verhalten des kolloiden Silbers⁵.

Eine Untersuchung von *Fichter* und *Sahlbom*⁶ hat ergeben, daß beim kapillaren Anstieg in Papierstreifen die positiven Kolloide an der Eintauchgrenze gefällt werden, während negative emporsteigen. Die genannten Forscher führen die Fällung der positiven Kolloide auf die in den Kapillaren des Papiers erregten „Strömungsströme“ zurück. Auch in Glaskapillaren steigt das Wasser höher als basische Farbstoffe und positive Kolloide, die von Glas ebenso wie von Papier zurückgehalten werden.

Mit dem kapillaren Anstieg in Filtrierpapier und dem sonstigen Verhalten der Farbstoffe befassen sich eingehende Prüfungen von *Pelet-Jolivet*⁷ und seinen Mitarbeitern. Sie führten zur Entdeckung interessanter Beziehungen zwischen kapillarem Anstieg einerseits und Färberei, Koagulation und elektrischer Ladung durch Berührung andererseits. Einige der von *Pelet-Jolivet* gegebenen Regeln sind in Tabelle 41, S. 199 angeführt.

¹ British Association for the Advancement of Science 1917, S. 20.

² *C. F. Schoenbein*: Verh. d. Naturf.-Ges. Basel 1863, III. Teil, 249 bis 255.

³ *W. Ostwald*: Vgl. Lehrb. d. allg. Chemie. Leipzig 1905 (2. Aufl.), 1, 1095.

⁴ *F. Goppelsroeder*: Capillaranalyse. Basel 1906. (Kapillaranalyse, Auszug aus *Goppelsroeders* Arbeiten 1861 bis 1909. Dresden 1910).

⁵ *Ibid.* S. 53 bis 56.

⁶ *F. Fichter* und *N. Sahlbom*: Koll.-Zeitschr. 8, 1 bis 2 (1911).

⁷ *L. Pelet-Jolivet*: Koll.-Zeitschr. 5, 238 bis 243 (1909).

Tabelle 41 von *Pelet-Jolivet*¹.

Wirkung von	Regeln für die elektrische Ladung durch Berührung (I. Perrin)	Regeln für die Koagulierung der Kolloide.	Regeln für die Färbung von Textilfasern	Regeln für den Capillaraufstieg
Säuren	Säuren vermehren die Ladung jeder schon positiv geladenen Oberfläche.	Säuren machen die positiven Kolloide schwieriger koagulierbar.	Säuren vermindern die Färbung der Farbbasen.	Säuren vermehren die Steighöhe der Farbbasen.
	Sie vermindern die Ladung einer negativ geladenen Trennungsfläche und laden manchmal positiv um.	Sie koagulieren die negativen Kolloide.	Sie begünstigen das Anfärben durch Farbsäuren.	Sie vermindern den Aufstieg der Farbsäuren.
	Alle Säuren wirken gleich bei gleicher H ⁺ -Konzentration; es ist also das H ⁺ wirksam.	Alle Säuren wirken gleich bei gleicher H ⁺ -Konzentration; es ist also das H ⁺ wirksam.	Alle Säuren wirken gleich bei gleicher H ⁺ -Konzentration; es ist also das H ⁺ wirksam.	—
Basen	Basen wirken gerade umgekehrt.	Basen wirken gerade umgekehrt.	Basen wirken gerade umgekehrt.	Basen wirken umgekehrt (Ausnahmen bei Farbsäuren).
Salzen	Ionen vom umgekehrten Vorzeichen einer Trennungsfläche vermindern stark die Ladung dieser Trennungsfläche.	Ionen vom umgekehrten Vorzeichen eines Kolloids bringen es zum Koagulieren.	Ionen vom entgegengesetzten Vorzeichen eines Farbstoffions verstärken die Färbung.	Ionen vom entgegengesetzten Vorzeichen vermindern den Capillaraufstieg.
	Die Wirkung kann bis zur Umkehrung des Vorzeichens gehen.	Das Kolloid kann eine Ladung vom umgekehrten Vorzeichen annehmen.	—	—
	Die mehrwertigen Ionen haben eine hervorragende Wirkung.	Die mehrwertigen Ionen haben eine stärkere Wirkung als die einwertigen.	Die mehrwertigen Ionen haben eine stärkere Wirkung als die einwertigen.	Die mehrwertigen Ionen haben eine stärkere Wirkung als die einwertigen.
	Ein Ion, selbst ein mehrwertiges, vergrößert im allgemeinen nicht die Ladung einer Trennungsfläche vom gleichen Vorzeichen (?).	Ionen vom gleichen Vorzeichen stabilisieren die kolloiden Lösungen.	Ionen vom gleichen Vorzeichen verzögern die Färbung.	Ionen vom gleichen Vorzeichen vergrößern die Steighöhe von Farbbasen (aber nicht die der Farbsäuren).

¹ Die Tabelle ist mit einigen redaktionellen Änderungen der zitierten Abhandlung von *Pelt-Jolivet* entnommen. Ausnahmen von den gegebenen Regeln sind in den Klammern beigelegt.

Es ergibt sich daraus, daß alle Einflüsse, welche die elektrische Ladung von Kolloidteilchen herabsetzen (und weiter zur Koagulation führen), die Anfärbung von Fasern durch (gleichsinnig geladene) Farbstoffe begünstigen und, umgekehrt, den kapillaren Anstieg verringern, mit anderen Worten — Einflüsse, welche Teilchenvergrößerung herbeiführen, die Löslichkeit¹ herabsetzen, begünstigen das Anfärben, verringern den kapillaren Anstieg, solche, die Teilchenverkleinerung (Erhöhung des Dispersitätsgrades) herbeiführen, wirken in entgegengesetztem Sinne. Darüber lagern sich beim kapillaren Anstieg die oben schon erwähnten Eigentümlichkeiten.

¹ In des Wortes weitester Bedeutung „kolloide Löslichkeit“ auch inbegriffen.

II. Eiweißkörper.

Von H. Handovsky, Göttingen¹.

1. Einleitung.

Eine sehr wichtige und eigenartige Eigenschaft der Eiweißkörper ist es, daß sie nur in lebenden Zellen gebildet werden können; der Mechanismus dieser Bildung ist indes unklar; eigenartig ist die Vielheit der Eiweißkörper, die sich in der verschiedenen chemischen Zusammensetzung, physikalischem und biologischem Verhalten äußert. Es ergibt sich daraus zunächst die Frage, wie wir die einzelnen Eiweißkörper voneinander unterscheiden und ferner wie wir Eiweißkörper rein darstellen können. Diese Fragen müssen hier so weit besprochen werden, als es sich darum handelt, das Material zu charakterisieren, an dem die kolloidchemischen Untersuchungen vorgenommen werden, für Detailfragen muß auf die Spezialwerke der physiologischen Chemie verwiesen werden. Doch ergibt sich aus der Unklarheit über den chemischen Aufbau die Notwendigkeit, die Chemie dieser Kolloide ausführlicher zu besprechen, als es bei den andern Gruppen dieses Buches nötig war.

169. Chemische Grundlagen.

Die Elementaranalyse der Eiweißkörper gibt uns natürlich kaum eine Möglichkeit, die einzelnen Proteine auseinanderzuhalten; N-, H-, C-, O-Gehalt sind annähernd gleich, wie die folgende Zusammenstellung ergibt, die die Grenzwerte darstellt, die man für Eiweißkörper, bezogen auf aschefreie Substanz, gefunden hat:

C	50,6	bis	64,5	Proz.
N	15,0	„	17,6	„
O	21,5	„	23,5	„
H	6,5	„	7,3	„

außerdem finden sich im Eiweiß S, P, Fe und gelegentlich Cu, Cl, Br, J; diese Substanzen aber in sehr verschiedenen Mengen, so daß sie zu groben Charakterisierungen gelegentlich herangezogen werden können. So sind Protamine und manche Bakterieneiweißkörper S-frei (*M. Nencki*), Leim (0,25 Proz.) und Elastin (0,55 Proz.) sind schwefelarm, die Horneiweißkörper (Keratine) sind sehr schwefelreich (4,95 Proz. bis 5,34 Proz.). P enthalten Phosphorproteine, zu denen das Kasein der Milch gehört, dann die Nucleoproteine. Ein viel einschneidenderes Merkmal ist schon die verschiedene Bindung des Stickstoffs

¹ Bearbeitet unter Zuhilfenahme der IV. Auflage.

in den verschiedenen Proteinen. Man erhält nämlich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren: 1. Ammoniakstickstoff (kurz NH_3 -Stickstoff bezeichnet), 2. den mit Diaminoverlensäure zu Arginin verbundenen Guanidinstickstoff, 3. den Hexonbasenstickstoff, der in den basischen mit Phosphorwolframsäure fällbaren Fraktionen enthalten ist, 4. den Monoaminosäurestickstoff. Das Vorkommen dieser verschiedenen Stickstoffverbindungen ist in den verschiedenen Eiweißkörpern quantitativ sehr verschieden, wie die folgende Übersicht zeigt:

Tabelle 42.

	NH_3 -Stickstoff %	Guanidin- Stickstoff %	Hexonbasen- Stickstoff %	Monoaminos.- Stickstoff %
Protamine	0	22—44	35—87	0
Histone	—	12—13	35—42,5	0
Glutin	1—2	8	25—30	—
Prolamine	13—25	2—5	3—6	55—76
Pflanzenglobuline	—	—	37	—

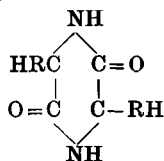
Eiweißkörper
als Polyamino-
säuren, Peptid-
bindung.

Solche Verschiedenheiten der Bindung eines Elementes sind nur bei sehr großer Mannigfaltigkeit im strukturellen chemischen Aufbau möglich. *Franz Hofmeister*¹ war der erste, der darauf hingewiesen hat, daß man die Eiweißkörper als polymerisierte Aminosäuren auffassen muß, eine Auffassung, deren Richtigkeit durch die großzügigen Synthesen *Emil Fischers* erwiesen wurde. *E. Fischer* ist es gelungen, durch Verkuppelungen von Aminosäuren Polypeptide darzustellen. Er schloß daraus, daß auch die durch die Hydrolyse der Eiweißkörper entstandenen Aminosäuren im Eiweißmolekül so aneinander gelagert sind, daß die Aminogruppen der einen an die Säuregruppen der anderen unter Wasseraustritt gebunden sind; es würden dann solche Gruppen vorhanden sein: $\cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Daß die Polypeptidbindung wirklich im Eiweißmolekül vorkommt, nicht etwa bei der Verarbeitung entsteht, geht daraus mit Sicherheit hervor, daß nach übereinstimmenden Untersuchungen von *Fischer, Abderhalden, Levene, Osborne, Dakin, Hopkins* bei vorsichtiger Hydrolyse bzw. fermentativem Abbau nativer Eiweißkörper Polypeptide gefunden wurden. Diese vielen Aminosäuren bieten natürlich unendliche Variationsmöglichkeiten im Aufbau. Man kann zunächst zwei große Gruppen von Proteinen unterscheiden, die einen, die mehr Mono-, die anderen, die mehr Diaminosäuren enthalten; die ersteren sind überwiegend sauer, die letzteren überwiegend alkalisch; zu den ersteren gehören von den einfachen Eiweißkörpern Albumine, Globuline, Kaseine, zu den anderen die Protamine und Histone. Die Protamine sind die einfachsten Eiweißkörper, sie enthalten nämlich nach *Kossel* nur zwei oder drei Aminosäuren und zwar kommen auf drei Bausteine zwei basische Äquivalente. Zwischen den beiden Gruppen stehen die Histone, die mehr Arginin enthalten als etwa Albumin oder Globulin, aber

¹ Verh. deutscher Naturforscher u. Ärzte. 1902. Ferner *Ergebn. d. Physiologie* I, 1 (1902).

vielmehr Monoaminosäuren als die Protamine. Eine genauere Spezialisierung der einzelnen Eiweißkörper nach ihrem Gehalt an Aminosäuren ist also nicht möglich, vor allem, weil verschiedene Körper derselben Klasse, z. B. Laktalbumin, Ovalbumin, Serumalbumin in bezug auf den Gehalt an Aminosäuren sehr verschieden sind (vgl. unten Kap. 170).

Im übrigen ist auch die Polypeptidbindung keineswegs die einzige Möglichkeit der Verkettung von chemischen Bausteinen im Eiweißmolekül; so weiß man aus älteren Untersuchungen, insbesondere von *Thierfelder* und *v. Cramm*¹, daß auch die Säureamide (Glutamin, Asparagin) in den Bau des Eiweißmoleküls, besonders in Pflanzeneiweißkörpern eintreten können. Auch eine 2,5-Diketopiperazinbindung



soll nach *Abderhalden* und *Komm*² in intakten Proteinen vorkommen. Doch wird dies von anderer Seite als unwahrscheinlich hingestellt (vgl. *Waldschmidt-Leitz*³).

In diesem Zusammenhang sei auch aus den Arbeiten von *Troensegaard*⁴ erwähnt, daß die Eiweißkörper zum größten Teil aus ungesättigten, labilen, heterozyklischen Ringen bestehen (Glyoxalin, Pyridin, bes. Pyrrol). Bei der Hydrolyse werden diese Oxypyrrole dort, wo der Stickstoff, oder dort, wo die OH-Gruppen sitzen, leicht aufgespalten und auf diese Weise entstehen aliphatische Aminosäuren, die nach Ansicht von *Troensegaard* als primäre Bestandteile des Proteins nur in geringer Menge in Betracht kommen können. Man darf dabei freilich nicht außer acht lassen, daß *Troensegaard* hohe Temperaturen und sehr bruske Hydrolysierungsmethoden anwenden mußte, so daß es wahrscheinlicher ist, daß seine ringförmigen Körper erst bei der Verarbeitung der Eiweißkörper aus den aliphatischen Aminosäuren entstanden sind.

Man hat dann versucht, durch Bestimmung einzelner Gruppen im Eiweißmolekül einzelne Eiweißkörper zu charakterisieren; so fand man Zusammenhänge zwischen den freien NH₂-Gruppen und dem Lysingehalt verschiedener Proteine (*Felix*⁵, *Edlbacher*⁶). *Edlbacher* hat auch interessante Beobachtungen bei der Methylierung, besonders von Protaminen gemacht und gefunden, daß man mit Hilfe dieser Methylzahlen scheinbar ganz gleichartige Substanzen voneinander unterscheiden kann. Doch ist man auch hier noch keineswegs so weit, etwa aus der Formolzahl oder Methylzahl Eiweißkörper identifizieren zu können.

¹ Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 58 (1919).

² Zeitschr. f. physiol. Chemie **139**, 181 (1924).

³ Die Naturwissenschaften **14**, 129 (1926).

⁴ Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 86 (1920); **127**; **137** (1923).

⁵ Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 217 (1920).

⁶ Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 80 (1921).

170. Empirische Einteilung.

Eine allgemein gültige, auf chemischer Analyse fußende Einteilung der Eiweißkörper ist somit heute nicht möglich. Als gebräuchlichste Einteilung sei die folgende angeführt:

1. Einfache Eiweißkörper.

2. Zusammengesetzte Eiweißkörper, Verbindungen von Eiweißkörpern mit Substanzen, die keine Eiweißkörper sind (prothetische Gruppen *Kossels*), z. B. Nucleinsäure (aus Purin- und Pyrimidinstoffen bestehend) in den Nucleoproteiden, Hämatine im Hämoglobin, Kohlehydrate in den Glykoproteinen.

3. Abbauprodukte, z. B. Peptone, Albumosen.

Einen Überblick gibt die folgende Tabelle 43.

Tabelle 43.

		Vorkommen	Zusammensetzung	Reaktionen
1. Einfache Proteine.				
1.	Protamine	Nur in tierischen Zellen (Fischsperma)	S-frei, 87,4 Proz. Arginin (<i>Kossel</i> und <i>Dakin</i>) reich an Prolin (11 Proz.)	Stark basisch; löslich in verdünnten Säuren, fällbar durch NH_3
2.	Histone	Nur in tierischen Zellen (Thymus, Globin)	S-frei, 15 Proz. Arginin (<i>Abderhalden</i> und <i>Rona</i>)	Mäßig basisch; löslich in verdünnten Säuren, fällbar durch NH_3
3.	Albumine	Tierische u. pflanzliche Zellen, Zellflüssigkeit, Zellsekrete	—	Löslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, Salzen; fällbar durch Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
4.	Globuline	Tierische u. pflanzliche Zellen, Zellflüssigkeit, Zellsekrete	—	Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren, Alkalien, Salzen. Fällbar durch Halbsättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
5.	Keratine (Keratin, Kollagen, Elastin, Fibroin)	Sekrete tierischer Zellen	Sehr cystinreich (bis 8 Proz., <i>Abderhalden</i> , <i>Wells</i> , <i>Buchtala</i>)	Unlöslich, sehr widerstandsfähig gegen Einwirkung von Enzymen
6.	Gliadine	Nur in pflanzlichen Zellen	Viel Glutaminsäure (bis 44 Proz.), reich an Prolin (13,2 Proz.) (<i>Osborne</i>)	Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, ferner in 75proz. Alkohol
7.	Gluteline	Nur in pflanzlichen Zellen	—	Löslich in verdünnten Alkalien, quellen in verdünnten Säuren

Tabelle 43 (Fortsetzung).

		Vorkommen	Zusammensetzung	Reaktionen
2. Zusammengesetzte Proteine.				
1.	Phosphorproteine (Casein, Vitellin)	Sekrete tierischer Zellen	Enthält gebundene Phosphorsäure	Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Alkalien
2.	Nucleoproteide	Tierische u. pflanzliche Zellen, besonders Zellkerne	Enthält Nucleinsäuren	—
3.	Hämo-proteine	Blut	Enthält respiratorische Pigmente, bei Vertebraten Fe-haltig, bei Avertebraten Cu-haltig	Löslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien
4.	Muco-proteine	Tierische Zellen und Zellsekrete	Enthält Glucose oder Galaktose und H_2SO_4	Löslich in Wasser verdünnten Alkalien, schleimig visköse Lösungen

Die geringe Möglichkeit, die Eiweißkörper nach ihrer chemischen Zusammensetzung zu identifizieren, zwingt uns heute noch, sie nach ihrer Herkunft und ihren physikalischen Eigenschaften sowie nach ihren Reaktionen zu charakterisieren; so werden wir einen in Wasser unlöslichen, in Salzen, Säuren, Alkalien löslichen, aus irgendwelchen Pflanzenteilen dargestellten Eiweißkörper, wenn er phosphorfrei ist, ein Pflanzenglobulin nennen usw.

2. Reindarstellung.

171. Trennung der natürlichen Gemische.

Wenn wir die einzelnen Proteine voneinander trennen wollen, verwenden wir dazu, wie auch sonst in der Chemie, die Verschiedenheiten ihrer physikalischen Eigenschaften, vor allem ihrer Löslichkeiten. Meist sind ja die Eiweißkörper als Bestandteile des Mischkolloids Protoplasma¹ an andere Eiweißkörper und andere Kolloide gebunden, man muß sie erst isolieren. Vereinzelt kommen übrigens auch annähernd reine Eiweißkörper in der Natur vor, z. B. das Hämoglobin, Aleuron u. a. Manche sind sogar krystallisiert (vgl. hierzu *F. N. Schulz*²), so vor allem pflanzliche Reserveproteine; aber auch in den Eiern von Fischen, in den Darmepithelien des Mehlwurms, in den Pigmentzellen der Radialnerven von *Sphaerechinus granularis* (*List*³), in den Eiern

¹ Vgl. *Handovsky*: Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner, 2. Aufl. Dresden und Leipzig 1925.

² *F. N. Schulz*: Die Krystallisation von Eiweißstoffen und ihre Bedeutung für die Eiweißchemie. Jena 1904.

³ *Anat. Anzeiger* 7, 185 (1897).

des Rehs (*v. Ebner*¹) in den Epithelien des Hodens des Menschen (*Lubarsch*²) sind Eiweißkrystalle nachgewiesen.

Zur Trennung der Eiweißkörper bedient man sich der verschiedenen Salz-, Säure-, Alkohollöslichkeit (vgl. unten Kap. 179). Die Einzelheiten werden in den Spezialwerken nachgelesen werden müssen, hier sei als Beispiel die Trennung von Albuminen und Globulinen im Serum angeführt.

Fraktionierung
des Bluteserums.

*Hoppe-Seyler*³ hat zuerst 1877 aus dem Blutserum eine Fraktion isoliert, die sich durch besondere Fällbarkeit auszeichnet. Sein Schüler *Th. Weyl*⁴ beschreibt diese Substanz: „Sie wird aus dem mit 15 Volumen Wasser verdünnten Blutserum durch CO₂ und einige Tropfen verdünnter Essigsäure gefällt. Ich nenne sie Serumglobulin“. *Hammarsten*⁵ wählte die Fällung durch Sättigung mit MgSO₄, die aber wegen des hohen Krystallwassergehaltes Schwierigkeiten bereitet. Erst *Franz Hofmeister*⁶ brachte in den für die Biologie, Physiologie, Pharmakologie ebenso wie für die Kolloidchemie fundamentalen Untersuchungen über die Wirkung der Ionen auf Kolloide auch in diese Probleme ein System. Er zeigte auf Grund von Experimenten seines Schülers *G. Kauder*⁷, daß die Fällung der Eiweißkörper von der Art des Salzes unabhängig ist und daß die Eiweißkörper durch die Fällung nicht verändert werden. Ein weiterer wesentlicher Fortschritt war die durch *Hofmeister* durchgeführte Einführung der bedeutend bequemeren Fällung mit (NH₄)₂SO₄: was im Blutserum durch Halbsättigung mit Ammonsulfat ausfiel, waren, soweit es sich um Eiweißkörper handelt, Globuline, die übrigen Eiweißkörper Albumine.

Globuline und
Albumine.

Euglobuline,
Pseudoglobuline.

Die Hofmeistersche Schule hat diese Untersuchungen weiter fortgeführt. *K. Spiro*⁸ hat mit *B. Haake*, *E. Fuld*, *E. P. Pick* gezeigt, daß eine Fraktion aus dem Blutserum bei Sättigung mit 28 bis 33 Proz. Ammonsulfat ausfällt, die er Euglobuline nannte, bei Sättigung mit 34 bis 46 Proz. Ammonsulfat fällt eine andere Fraktion, die er Pseudoglobuline nannte. *R. Doerr* und *W. Berger*⁹ haben schließlich zwei Albumine voneinander getrennt: Albumin C, das bei 56 bis 66 Proz. Ammonsulfatsättigung und Albumin D, das bei 66 bis 99 Proz. Ammonsulfatsättigung ausfällt.

Es ist jedoch keineswegs nachgewiesen, daß diese auf verschiedene Weise dargestellten gleich benannten Eiweißkörper in bezug auf alle Reaktionen identisch sind; so geht aus den Untersuchungen von *Reznikoff*¹⁰ hervor, daß

¹ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, Abt. 3, 1901.

² Arch. f. Pathol. **145**, 317, 362 (1896).

³ Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 72, (1877).

⁴ Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 72 (1877).

⁵ Arch. f. d. ges. Physiol. **17**, 417 (1878).

⁶ Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 1 (1887); **24**, 247 (1887); **25**, 1 (1888); **28**, 210 (1891).

⁷ Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 411 (1886).

⁸ Vgl. insbes. die neueren Arbeiten der Schule von *K. Spiro*, wo auch die gesamte Literatur zusammengestellt ist: *Arnd* u. *Hafner*: Biochem. Zeitschr. **167**, 440 (1926); *Hafner*: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **101**, 336 (1925).

⁹ Biochem. Zeitschr. **131**, 13 (1922).

¹⁰ Journ. Lab. and Clin. Med. **8**, 92 (1922); vgl. auch *P. E. Howe*, ebenda **8**, 408 (1923).

verschiedene Präparation von Globulin ihre Fällbarkeit durch Natriumsulfat verändert; *Handovsky*¹ wies darauf hin, daß die einzelnen Eiweißfraktionen des Blutserums bei manchen kranken Tieren andere Eigenschaften haben als bei gesunden; *H. F. Zoller*² hat nachgewiesen, daß die Temperatur bei der und die Säure mit der das Kasein aus der Milch ausgefällt wird, von großer Bedeutung für seine physikalischen Eigenschaften ist.

172. Reinigung der einzelnen Fraktionen.

Die so dargestellten Fraktionen des natürlichen Mischkolloids aus einem Gewebe oder einer Zellflüssigkeit oder einem Zellsekrete sind aber von chemischer Reinheit noch weit entfernt. Die Notwendigkeit für die sehr empfindlichen physikalisch-chemischen Untersuchungen ein stets konstantes übereinstimmendes Material zu schaffen, hat dazu geführt, die einzelnen Eiweißkörper (Fraktionen) in einem gut definierten Zustand zur Darstellung zu bringen. Man wählte dazu zunächst, wie in der Chemie allgemein üblich, wo es möglich war, den krystallisierten, wo dies jedoch nicht möglich war, den isoelektrischen Zustand.

Daß sich Eiweißkrystalle in nicht näher untersuchter Reinheit mehrfach in der Natur vorfinden, wurde bereits oben besprochen. Die meisten Eiweißkörper krystallisieren aber nicht spontan, manche können durch Kunstgriffe dazu gezwungen werden, und auch das gelingt keineswegs bei allen.

*Franz Hofmeister*³ versuchte zuerst mit Erfolg Eiweiß krystallisiert darzustellen. Er arbeitete mit Eialbumin und entzog ihm das Wasser durch Ammonsulfat und ermöglichte dadurch eine langsame Krystallisation; er trocknete (denaturierte ?) hernach die Krystalle durch Alkohol und wusch das Ammonsulfat aus. *F. G. Hopkins*⁴ hat die ebenso dargestellten Eialbuminkrystalle mit einer gesättigten Lösung von Natriumchlorid in 1proz. Essigsäure schwefelsäurefrei gewaschen. *Osborne*⁵ verwendete statt Essigsäure Salzsäure. *Sörensen* und *Höyrup*⁶ haben nachgewiesen, daß die reinsten von ihnen dargestellten Eialbuminkrystalle merkliche Mengen Wasser und Schwefelsäure enthalten, er nennt sie Krystalle von wasserhaltigem „Eialbuminsulfat“; bei einer für die Krystallisation optimalen H⁺-Konzentration = 26 bis $27 \cdot 10^{-6}$ kamen auf etwa 125 Äquivalente Proteinstickstoff etwa 1 Äquivalent Schwefelsäure, bei größeren H⁺-Konzentrationen mehr; die Krystallisationsgeschwindigkeit war um so größer, je größer die Ammonsulfatkonzentration und die anfängliche Proteinkonzentration und je höher die Temperatur der Krystallisation war (bis etwa 29°). Auch Serumalbumin hat man zu krystallisieren versucht (*Gürber*⁷), ebenso Laktalbumin (*Wichmann*⁸); diese ver-

Krystallisationsmethoden.

¹ Kolloid.-Zeitschr. (*Zsigmondy-Festschr.*) **36**, 292 (1925).

² Journ. of Ind. and Engin. Chem. **12**, 173 (1920).

³ Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 165 (1889); **16**, 187 (1891).

⁴ Journ. of Physiol. **25**, 320 (1900).

⁵ Journ. of the Amer. Chem. Soc. **21**, 477 (1899).

⁶ Zeitschr. f. physiol. Chemie **103**, 211 (1918).

⁷ Sitzungsber. d. physikal.-med. Ges. Würzburg 1894.

⁸ Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 375 (1899).

schiedenen Albumine krystallisieren isomorph. Das Edestin wurde von *Osborne*¹ krystallisiert dargestellt. Besonders schön gelingt die Krystallisation bei den zu den Eiweißkörpern gehörigen Farbstoffen, so dem Oxyhämoglobin, Hämocyanin, Phykoeyan u. a. Das Oxyhämoglobin wurde zuerst von *Hoppe Seyler* krystallisiert erhalten, die Methode wurde inzwischen mehrfach modifiziert (vgl. die Zusammenstellung bei *Ferry*²). Alle diese Krystallisationen wurden unter Zusatz von dehydratisierenden fällenden Mitteln durchgeführt, die möglichst nicht denaturieren sollten. Wie wir aus den überaus sorgfältigen Untersuchungen von *Sørensen* (a. a. O.) wissen, sind jedoch stets anorganische Bestandteile dabei, was für manche physikalisch-chemische Untersuchungen (z. B. des osmotischen Drucks) berücksichtigt werden muß.

Elektrodialyse.

Bei Eiweißkörpern, die nicht zum Krystallisieren zu bringen sind, verwendet *Pauli* zunächst die extreme Dialyse (amphoteres, neutrales Serumalbumin Paulis). Jetzt verwendet man die Elektrodialyse (*Dhérès*³, *Graf Schwerin*⁴, *Pauli*⁵, *Ruppel*⁶). Aus dem Serum z. B. fallen dann mit zunehmender Entfernung der Elektrolyte die Globuline aus; doch hat diese Methode für Proteine in verschiedenen Händen sehr verschiedene Resultate ergeben.

Darstellung
isoelektrischer
Proteine.

Schließlich hat man versucht, dadurch gleichartiges Material zu bekommen, daß man die Eiweißkörper im isoelektrischen Zustand darstellte, indem man die nach Möglichkeit von anderen Eiweißkörpern befreite Eiweißlösung gegen verdünnte Säuren dialysierte, wenn der isoelektrische Punkt auf der sauren, gegen verdünnte Alkalien, wenn er auf der alkalischen Seite liegt (vgl. *A. M. Field*⁷). Ist der Eiweißkörper isolabil, so daß er im isoelektrischen Punkt ausfällt, dann wird man besonders darauf achten müssen, daß dabei keine Denaturierung vor sich geht, sonst hat man keine Gewähr, daß der Eiweißkörper, dessen Reaktionen man in vitro untersucht, mit dem identisch ist, dessen Reaktionen in vivo wir kennenlernen wollen. Für die Herstellung isoelektrischer Gelatine hat *J. Loeb*⁸ sehr eingehende Vorschriften gegeben.

173. Identifizierung der gereinigten Eiweißkörper.

Wie man zur groben Zuteilung eines Eiweißkörpers zu einer der obenerwähnten Gruppen eine dort besprochene Reaktion heranziehen kann, so hat man sich auch vielfach bemüht, zur Identifizierung eines reinen Eiweißkörpers fähige Reaktionen ausfindig zu machen. Da die chemische Analyse, wie wir mehrfach auseinandergesetzt haben, dazu keineswegs ausreicht (vgl. Kap. 170), wird man sich physikalisch-chemischer und biologischer Methoden bedienen

¹ Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 240 (1901).

² Journ. of Biol. Chem. **57**, 819 (1923).

³ Vgl. seine historische Zusammenfassung Kolloid. Zeitschr. **41**, 243 (1927)

⁴ Zeitschr. Elektroch. **9**, 739 (1903).

⁵ Biochem. Zeitschr. **99**, 219 (1919).

⁶ Zeitschr. f. Hyg. **97**, 112 (1922).

⁷ Journ. of the Americ. chem. soc. **43**, 667 (1921).

⁸ Journ. of the Americ. chem. soc. **44**, 213 (1922).

müssen. Hierzu muß man sich klar machen, daß absolut reine Eiweißkörper wohl nicht darzustellen sind und daß verschiedenartige Verunreinigungen für die einzelnen Identifizierungsmethoden ganz verschiedene Bedeutung haben; so werden geringfügige Beimengungen von freien iondispers gelösten Bestandteilen bei osmotischen oder elektrischen Untersuchungen sehr ins Gewicht fallen, aber etwa polarimetrische Messungen wenig stören; dagegen werden z. B. Verunreinigungen mit geringen Mengen Lipoiden oder Cholesterin optische Untersuchungen stark beeinflussen können, osmotische aber kaum.

Eine wesentliche in Betracht kommende Methode ist die spezifische Refraktion, die besonders nach den Untersuchungen von Robertson¹ für einzelne Eiweißkörper charakteristisch ist, wie die folgende Tabelle 44 ergibt, in der n den Brechungsindex der Lösung, n_1 den des destillierten Wassers, c den Prozentgehalt der Lösung bedeuten.

Spezifische
Refraktion.

Tabelle 44.

Eiweiß	$\frac{n - n_1}{c}$
Ovovitellin	0,00130
Casein	0,00152
Ovomucoid	0,00160
Paranuclein	0,00140
Serumglobulin	0,00229
Serumalbumin	0,00177

Robertson hat seine Methode auch mit Erfolg dazu verwendet, um den Bestand des Blutserums an den verschiedenen Eiweißkörpern (Albumin, Euglobulin, Pseudoglobulin) quantitativ zu bestimmen. Nach den Untersuchungen von Handovsky und Bosse² ist die Viscosität des Blutserums bei normalen Seren eine vortreffliche Kontrolle der Robertsonschen Methode, da Handovsky und Bosse gefunden haben, daß die Viscosität des Serums die Summe der Viscositäten der einzelnen Eiweißkörper darstellt, und zwar beträgt die relative Viscosität von 1 Proz. Albumin 1,08, von 1 Proz. Pseudoglobulin 1,12, von 1 Proz. Euglobulin 1,21. Nehmen wir z. B. an, ein Serum enthalte 1,9 Proz. Albumin + 0,8 Proz. Pseudoglobulin + 3,9 Proz. Euglobulin = 6,6 Proz. Eiweiß, dann ist seine relative Viscosität $1,0 + (1,9 \cdot 0,08) + (0,8 \cdot 0,12) + (3,9 \cdot 0,21) = 2,07$. Diese Gesetzmäßigkeit besteht nur für die Sera gesunder Tiere (Rind), so daß Handovsky³ annimmt, daß bei Kranken, deren Krankheit sich in den Veränderungen der Blutflüssigkeit äußert, die Sekundärteilchen des Eiweißes verändert sind.

Auch die Absorption des Lichtes kann zur Identifizierung gelegentlich herangezogen werden, da Ch. Dhéré⁴ gezeigt hat, daß das Serumglobulin

Absorption
des Lichtes.

¹ Journ. of biol. chem. 7 (1909); 8, (1910); 9 (1911); 11 (1912); 22 (1915). — Die Tabelle 41 zitiert nach Arnd u. Hafner; Biochem. Zeitschr. 167, 464 (1926), wo die Werte irrtümlich als „spezifische Refraktion“ angeführt werden.

² Arch. f. d. ges. Physiol. 210, 35 (1925).

³ Koll.-Zeitschr. 36, 292 (1925).

⁴ Rech. Spectr. sur l'absorption ultraviolette. Paris 1909.

und Serumalbumin verschiedene Absorptionsbänder im Ultravioletten haben. Die Eiweißkörper haben meist eine starke Absorption für Strahlen von etwa 280 m μ Wellenlänge bis zur kürzesten von der Quarzglasquecksilberlampe gelieferten (230 m μ).

„Racemisierung.“ Für manche Eiweißkörper sind die „Racemisierungskurven“ *Dakins*¹ mit Vorteil zu verwenden. *Dakin* hat beobachtet, daß die spezifische Drehung der Eiweißkörper (Linksdrehung) in stark alkalischer, 0,5 bis 1,0 n NaOH-Lösung allmählich im Verlaufe von etwa 10 Tagen abfällt und dann konstant bleibt. Diese Racemisierungskurven wurden besonders von amerikanischen Forschern zur Identifizierung von Eiweißkörpern herangezogen; z. B. hat *Woodman*² daraus, daß das Pseudoglobulin im Colostrum der Kuh und im Serum desselben Tieres die identischen Racemisierungskurven ergeben, Albumin im Colostrum und Serum aber nicht, geschlossen, daß das Globulin der Milch ausgewandertes Serumglobulin ist, das Albumin aber nicht aus dem Blute stammt, sondern in der Milchdrüse gebildet wird.

Goldzahl. Auch die Goldzahl kann zur Unterstützung bei Identifizierungsversuchen herangezogen werden. *F. N. Schulz* und *R. Zsigmondy*³ haben zuerst darauf hingewiesen; eine moderne Darstellung findet sich bei *J. Reitstötter*⁴; nach ihm hat z. B. Pferdealbumin eine reziproke Goldzahl = 13,5, Pferdeglobulin eine solche = 41 (vgl. auch Allgemeiner Teil, Kap. 80).

Anaphylaxie. Besonders spezifisch, mehr als irgendwelche rein physikalische Vorgänge im Reagensglas, vermag ein tierischer Organismus auf ihm fremde Eiweißkörper, die in seine Blutbahn gebracht werden, zu reagieren. Injiziert man z. B. einem Meerschweinchen eine kleine Menge, etwa 1 mg, Hühnereialbumin und macht nach 2 bis 3 Wochen eine zweite Injektion einer viel kleineren Dosis, z. B. 0,05 mg, dann stirbt das Tier in wenigen Minuten unter den Erscheinungen des anaphylaktischen Schocks (Krämpfe, Lungenblähung, Blutdrucksenkung usw.). Diese Wirkung tritt jedoch nicht auf, wenn zur zweiten Injektion Enteneieralbumin, das chemisch nur wenig verschieden ist, verwendet wird.

Widerstandsfähigkeit gegen über proteolytischen Fermenten. Auch die Tatsache, daß verschiedene Eiweißkörper durch ein Ferment verschieden leicht angegriffen werden, wurde zur Identifizierung mit herangezogen, wenn auch die Spezifität eiweißspaltender Fermente nicht im entferntesten an die der zuckerspaltenden heranreicht. So wird z. B. Serumglobulin durch Pepsin und Trypsin schwerer gespalten als Serumalbumin (*Umber*⁵ unter *Hofmeister*, *Fischer* und *Abderhalden*⁶, vgl. auch *Waldschmidt-Leitz*, unten Kap. 178).

¹ Journ. of Biol. Chem. **13**, 357 (1912). — Vgl. ferner *Dakin* u. *Dale*: Biochem. Journ. **13**, 248 (1919); *Dakin* u. *Dudley*: Journ. of biochem. **15**, 263 (1915).

² Biochem. Journ. **15**, 187 (1921).

³ Hofmeisters Beitr. **3**, 137 (1902).

⁴ Zeitschr. f. Immunitätsforsch. **30**, 468 (1920).

⁵ Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 258 (1898).

⁶ Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 81 (1903).

3. Allgemeine Strukturlehre der Eiweißkörper.

a) Molekular- und Mizellargewicht¹.

174. Die chemische Bausteinanalyse als Anhaltspunkt zur Abschätzung des Molekulargewichtes.

Eine allgemeine Strukturlehre der Eiweißkörper wird sich zunächst mit der chemischen Struktur, also der Art der Bindung der einzelnen strukturellen Elemente (im wesentlichen Aminosäuren), dann aber mit der kolloidchemischen Struktur, also der Beziehung zum Lösungsmittel und der Aufklärung der Zusammensetzung und Teilchengröße der Mizelle zu beschäftigen haben. Hierzu sind chemische, physikalisch-chemische und kolloidchemische Methoden herangezogen worden.

Zunächst die chemische Bausteinanalyse der Eiweißkörper! Sie besteht in der hydrolytischen Zerlegung der Eiweißkörper nach verschiedenen Methoden. Zuerst wurden die basischen Bausteine isoliert, Arginin, Lysin, Histidin, Cystin; sie werden mit Phosphorwolframsäure gefällt (*Kossel* und *Kutscher*²). Die sauren Bausteine, Asparagin-, Glutamin-, Oxyglutaminsäure, werden als Ca- oder Ba-Salze ausgefällt (*Foreman*³). Die größte Schwierigkeit bildete die Darstellung der Monoaminocarbonsäuren aus Eiweißkörpern, die erst *Emil Fischer*⁴ mit seiner berühmten Esterchlorhydratmethode gelang.

Für die chemische Strukturlehre der Eiweißkörper ist diese Bausteinanalyse zunächst darum von Wichtigkeit, da man aus ihr minimale Molekulargewichte errechnen kann unter der Voraussetzung, daß von der in geringster Menge vorhandenen Aminosäure ein Mol in einem Mol Protein vorhanden sein muß. Man kommt so für einige besonders gut durchanalysierte Eiweißkörper zu folgenden „minimalen Molekulargewichten“, deren physikalisch-chemische Bedeutung später besprochen werden soll:

Serumglobulin (Pferd): 1 Mol von MG. = 34300 würde 1 Mol Cystin enthalten (*Abderhalden*⁵).

Keratin (Pferdehaar): 1 Mol von MG. = 13000 würde 1 Mol Valin enthalten (*Abderhalden* und *Wells*⁶).

Lactalbumin (Rind): 1 Mol von MG. = 64800 würde 1 Mol Glykokoll enthalten (*Jones* und *Johns*⁷).

Bence-Jones Eiweißkörper (ein Globulin): 1 Mol von MG. = 26250 würde 1 Mol Tryptophan enthalten (*Hopkins* und *Savory*⁸).

¹ Über den Begriff „Mizelle“ vgl. Allg. Teil Kap. 59 und in bezug auf die Anwendung auf organische Kolloide vgl. *Karrer*, Kolloidchemie in Einzeldarstellungen, Bd. 3.

² Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 165 (1900).

³ Biochem. Journ. **8**, 463 (1914).

⁴ Zeitschr. f. physiol. Chemie von 1901 an.

⁵ Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 17 (1905).

⁶ Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 31 (1905).

⁷ Journ. of Biol. Chem. **48**, 347 (1921).

⁸ Journ. of Physiol. **42**, 189 (1911).

Natürlich können die wirklichen Molekulargewichte auch Vielfache dieser Größen sein; nimmt man aber kleinere an, dann könnten die einzelnen Äquivalente, die das Molekül zusammensetzen, chemisch nicht identisch sein, oder man müßte sich die Bindung einzelner Aminosäuren als Adsorption vorstellen. Für das Casein erhält man, je nachdem, welche Aminosäure man als einmögig zugrunde legen will, folgende mögliche minimale Molekulargewichte (vgl. Tabelle 45, Spalte 4).

Tabelle 45.

Aminosäure	g Aminosäure in 100 g Protein	Autor	MG. von Casein, wenn in 1 Mol Casein 1 Mol Aminosäure ist	Anzahl Mole Aminosäuren in 1 Mol Casein, das 1 Mol Tryptophan enthält	Anzahl Mole Aminosäuren in 1 Mol Casein, das 1 Mol Cystin enthält
Alanin	1,85	5	4 814	3	21
Valin	7,93	5	1 477	9	63
Leucin	9,7	5	1 352	10	70
Prolin	8,7	6	1 323	10	70
Phenylalanin	3,88	5	4 255	3	21
Glutaminsäure	21,77	5	675	19	133
Asparaginsäure	4,1	6	3 246	4	28
Lysin	8,38	7	1 743	7	49
Tyrosin	5,3	8	3 417	4	28
Cystin	0,25	8	96 000	—	1
Histidin	2,50	9	6 204	2	14
Arginin	3,81	9	4 520	3	21
Tryptophan	1,5	9	13 600	1	7
	1,7	6	12 000	1	7
Oxyglutaminsäure	10,5	6	1 550	8	56
Ammoniak	1,61	9	1 060	12	84

175. Bestimmung des Mizellargewichtes durch den osmotischen Druck.

(Vgl. III. Aufl. Kap. 116.)

Die Messung des osmotischen Drucks gibt uns unter gewissen Bedingungen (vgl. Allgem. Teil, Kap. 69) Aufschluß über die Anzahl der osmotisch wirkenden Teilchen in Eiweißlösungen, der Mizellen. Zahlreiche Untersuchungen aus früherer Zeit liegen vor, in denen das Streben zum Ausdruck kam, auf diese Weise das Mizellargewicht, früher sprach man auch in dieser Beziehung von Molekulargewicht, der Eiweißkörper kennenzulernen (vgl. IV. Aufl.). Die in mühsamen Versuchen errungenen Resultate waren jedoch untereinander so verschieden, daß man mit ihnen nichts anfangen konnte, erst die neuere Zeit brachte Verbesserungen der Methodik und der theoretischen Kenntnisse

¹ Foreman: Biochem. Journ. **13**, 378 (1919).

² Dakin: Biochem. Journ. **12**, 290 (1918).

³ Van Slyke: Journ. of Biol. Chem. **16**, 531 (1913).

⁴ Folin u. Looney: Journ. of Biol. Chem. **51**, 421 (1922).

⁵ Osborne u. Guest: Journ. of Biol. Chem. **9**, 333 (1911).

und damit einheitliche und glaubwürdige Resultate; sie sind an die Namen *Sørensen*¹, *Adair*², *The Svedberg*³ geknüpft.

Zusammenfassend kann man über die Grundlagen dieser Fortschritte folgendes sagen (am Beispiel des Hämoglobins werden im folgenden nähere Einzelheiten gegeben): 1. Es muß die Möglichkeit vorhanden sein, die Eiweißkörper viele Tage hindurch beobachten zu können, ohne daß die Gefahr einer chemischen Veränderung besteht (niedere Temperatur 0°, *Adair*). 2. Die Osmometerhülsen müssen Elektrolyte schnell, Eiweißkörper gar nicht durchlassen und dürfen von letzteren nichts adsorbieren (vgl. *Adair*). 3. Bei der Messung des osmotischen Drucks der Eiweißkörper ist bei allen Reaktionen, die sich nicht bei der H-Konzentration des isoelektrischen Punktes abspielen, die ungleiche Verteilung der diffusiblen Ionen zu berücksichtigen, für deren Abhängigkeit von der Konzentration der nicht diffusiblen Eiweißionen *Donnan* die Gesetzmäßigkeiten erfaßt hat (vgl. Allgemeiner Teil Kap. 69, 70).

Methodische Fortschritte.

Sørensen und seine Mitarbeiter haben (a. a. O.) den osmotischen Druck von Eialbuminsulfatlösungen untersucht, die sie aus ihren Eialbuminsulfatkrystallen dargestellt haben. Sie untersuchten zuerst die Bedeutung der mangelhaften Unelastizität und der nicht absoluten Impermeabilität ihrer Kollodiumhäutchen und schlossen dann umfassende Untersuchungen über Anteil der einzelnen Faktoren (Ammonsulfat-, H-, Proteinkonzentration) an der Größe des wahren osmotischen Druckes an. Sie fanden, daß der osmotische Druck des Eiweißes nur bei sehr hohen Ammonsulfatkonzentrationen der Eiweißkonzentration wirklich proportional ist. Auf Grund dieser Versuche nahmen sie an, daß ein einzelnes Eialbuminmolekül etwa 380 Atome N enthält und daher ein Molekulargewicht von 34000 hat; da sie auch den H₂SO₄-Gehalt ihrer Krystalle kennen, kommen sie zu der Anschauung, daß diese normal aus zwei „Eialbuminpartikeln“ bestehen, die durch 3 Moleküle H₂SO₄ verknüpft sind, also etwa (Albumin)₂ · (SO₄)₃. Freilich muß erwähnt werden, daß eine Proportionalität zwischen Druck und Konzentration nur bei hohen Ammonsulfatkonzentrationen vorhanden ist, bei nahezu ammonsulfatfreier (dialysierter) Albuminlösung nahm der Druck mit wachsender Konzentration ab, bei einer mittleren nahm er zu. Bei gleichbleibender Proteinkonzentration nimmt der osmotische Druck mit steigender Ammonsulfatkonzentration ab, während er unter sonst gleichen Umständen bei einer H-Ionenkonzentration $H^+ = 40 \cdot 10^{-6}$ bis $100 \cdot 10^{-6}$ gleichbleibt, bei größerer H-Ionenkonzentration mit zunehmender H^+ langsam, bei kleinerer H-Ionenkonzentration mit abnehmender H^+ sehr schnell wächst. Für diese Veränderlichkeit des osmotischen Drucks macht *Sørensen* folgende Erscheinungen verantwortlich: 1. die veränderte Dissoziation des Eiweißsalzes, 2. den *Donnanschen* Gegendruck, 3. Veränderungen

Osmotischer Druck des Eialbumins.

¹ *Sørensen* mit *M. Höyrup*, *J. Hempel*, *S. Palitzsch*, *J. A. Christiansen*, *S. Goldschmidt*: Zeitschr. f. physiol. Chemie **103** (1918) (4 Arbeiten); **106** (1919); ferner Cpt. rend. des travaux du labor de Carlsberg.

² Proc. Roy. Soc. A. **108**, 109 (1925).

³ Zeitschr. f. physikal. Chemie **1926** (daselbst ältere Vorarbeiten).

im Dispersitätsgrad. Die Möglichkeit, daß sich auch die Hydratation verändert, erwähnt *Sørensen* nicht, doch scheint es wahrscheinlich, daß auch sie bei konzentrierten Lösungen, wie das *Mc.Bain* bei Seifenlösungen beobachtet hat, eine Rolle spielt.

Osmotischer
Druck des
Hämoglobins.

Für das Hämoglobin, dessen isoelektrischer Punkt bei $H' = 10^{-6,8}$ liegt, hat *Adair* gezeigt, daß der osmotische Druck in destilliertem Wasser, also beim isoelektrischen Punkt, nur von der Konzentration des Eiweißkörpers abhängig ist: er fand auf diese Weise ein Molekulargewicht von 67 000 (vgl. unten); Konzentrierung bis zu 20 Proz. und Zusätze von Alkalisalzen verändern bei dieser Reaktion den osmotischen Druck nicht, bewirken also keine Aggregation der Mizellen.

Der *Donnansche* Gegendruck kann nur bei niedrigen Salzkonzentrationen ins Gewicht fallen (vgl. Kap. 69 und 70). *Adair* hat (a. a. O.) eindringlich darauf hingewiesen, daß in Gegenwart physiologischer (höherer) Salzkonzentrationen der größte Teil des osmotischen Druckes (ca. 90 Proz.) auf dem der Proteine beruht und nicht durch die ungleiche Ionenverteilung zu beiden Seiten der Membran bedingt ist. Infolgedessen kommt *Adair* bei der Untersuchung des osmotischen Druckes in hohen Salzkonzentrationen mit dem *van t'Hoff'schen* Gesetz ohne Zuhilfenahme von *Donnans* Membrangleichgewichtsformeln aus. *Adair* fand für Hämoglobin, daß bei einer $H' = 10^{-6,8}$ bis $10^{-8,3}$ folgende Beziehung besteht: $p_{\text{beob}} = p_{\text{prot}} + p_{\text{ion}}$; dabei bedeutet p_{prot} den osmotischen Druck im isoelektrischen Punkt und p_{ion} den Druckanteil des Überschusses der diffusiblen Ionen, deren Konzentration durch Messungen des Membranpotentials bestimmt wurde. Der osmotische Druck änderte sich im isoelektrischen Punkt von 1 : 1,5, wenn der Salzgehalt von 0 : 2 Moll erhöht wurde. *Adair* beobachtete nun in Experimenten, in denen die Salzkonzentration physiologisch war und die Hämoglobinkonzentration verändert wurde, daß p_{ion} vernachlässigt werden konnte; p_{beob} und p_{prot} waren der Eiweißkonzentration proportional, wenn diese unter 3 Proz. war. Danach enthielt Hämoglobin, Oxyhämoglobin und Methämoglobin vier je ein Atom Fe enthaltende Äquivalente. Reduziertes Schafbluthämoglobin hatte nämlich ein Molekulargewicht von 68 300 bzw. wenn man das Hydratationswasser berücksichtigt, ein Molekulargewicht = 82 800 (man vgl. den mit ganz anderer Methode gewonnenen gleichen Wert von *Svedberg* und *Fåhræus*, Kap. 176). In konzentrierten Lösungen weicht der osmotische Druck sehr stark vom *van t'Hoff'schen* Gesetz ab, konnte aber durch eine modifizierte *van der Waals'schen* Formel wiedergegeben werden¹. Es ist von Interesse, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß *Zsigmondy* unabhängig von *Adair* gelegentlich des Versuchs, die *Donnansche* Theorie auf die Mizelle anzuwenden, gleichfalls vorschlägt, bei Messungen des osmotischen Druckes von Kolloiden die Kristalloid-Ionenkonzentration zu erhöhen, um den Einfluß der osmotisch unwirksamen Ionen praktisch auszuschalten und so den wahren osmotischen Druck direkt messen zu können (vgl. Kap. 70).

¹ Journ. of Americ. Chem. Soc. 42, 426 (1920).

Auf solche Weise fand *Adair*¹ folgende Mizellargewichte von Proteinen bzw. Proteinkombinationen: Blutserum 109 000, Albumine 62 000, Pseudoglobuline 130 000 bis 150 000; Euglobuline 174 000.

Osmotischer
Druck der
Serumproteine.

Adair untersuchte auch den osmotischen Druck des Hämoglobins in Abwesenheit von Salzen, also gegen destilliertes Wasser; obwohl er in diesen Versuchen keine exakten Übereinstimmungen finden konnte, liegen die Drucke doch um 2,55 mm Hg pro 1 Proz. Hämoglobin, was dem obenerwähnten Mizellargewicht entspricht. Diese Werte stimmen am besten mit denen von *Reid*² überein, der einen durchschnittlichen Druck von 3,2 mm Hg fand, dessen Untersuchungen aber nicht beachtet wurden, weil sie mit den damals allein gültigen von *Hüfner* und *Gansser*³ (vgl. IV. Aufl.) nicht übereinstimmten. Ihre Resultate galten als die wahrscheinlichsten, weil sie ein Molekulargewicht von 16 800 ergaben, also gerade ein, 1 Atom Fe enthaltendes Äquivalent. *Hüfner* fand Drucke von 10,2 mm Hg, *Adair* fand dieselben Drucke bei einer H^+ -Konzentration = 10^{-5} .⁵ Da *Hüfner* die H^+ -Konzentration nicht bestimmte, ist *Adair* der Meinung, daß der größte Teil des *Hüfnerschen* Druckes auf undialysierte Säure zurückzuführen ist; außerdem wirft er *Hüfner* die Verwendung von Pergamentmembranen vor, die bei der kurzen Versuchsdauer *Hüfners* (1 bis 2 Tage) kein wirkliches Gleichgewicht ergeben konnten. *Adair* widerlegt auch die Berechnungen von *Barcroft* und *Hill*⁴, die aus der Reaktionswärme der Sauerstoffbindung des Hämoglobins ein Molekulargewicht von 16 700 errechneten.

176. Mizellargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge.

*The Svedberg*⁵ bestimmte das Mizellargewicht von Proteinen mittels der Ultrazentrifuge durch Messen des Sedimentationsgleichgewichtes.

Die Methode besteht darin, daß die Konzentrationsverteilung einer Lösung gemessen wird, während dieselbe der Wirkung eines Zentrifugalfeldes ausgesetzt ist, das bis 9000 mal größer ist als das Schwerefeld, und zwar bei einer Tourenzahl von 12 000 bis 20 000 pro Min. Dabei mußte die Flüssigkeit, um Konvektionsströme zu vermeiden, auf konstanter Temperatur gehalten werden, die Differenz der Temperaturen in dem den Rotor tragenden Lager und dem Gehäuse soll 0,3° nicht überschreiten. Die Konzentrationsmessungen in der Lösung während des Zentrifugierens wurden auf photographischem Wege gemacht (vgl. Fig. 53).

Für das Studium gefärbter Lösungen (Hämoglobin) wurde das Licht einer 500-Watt-Lampe verwendet; für das Studium von farblosen Proteinlösungen, die nur in kurzwelligem Ultraviolett Absorption besitzen, diente als Lichtquelle eine Quarzglasquecksilberlampe. Da die meisten Proteine eine Absorption für Wellenlängen von 280 bis 230 m μ besitzen, wurden, um dieses Licht auszu-

¹ Skandinav. Arch. f. Physiol. (1926), Verh. des 12. internat. Physiol.-Kongr. Stockholm.

² Journ. of physiol. **31**, 438 (1904).

³ Arch. f. Physiol. Physiol. Abt. **209** (1907).

⁴ Journ. of physiol. **39**, 411 (1910).

⁵ Zeitschr. f. physikal. Chemie 1926, daselbst ältere Vorarbeiten.

wählen, gasförmige Chlor- und Bromfilter verwendet. Es wurde durchschnittlich ca. 40 Stunden zentrifugiert.

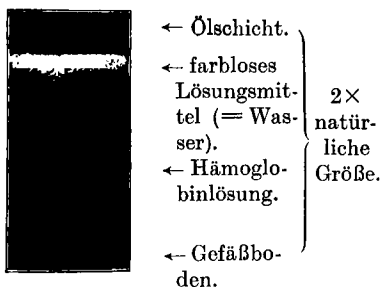


Fig. 53.

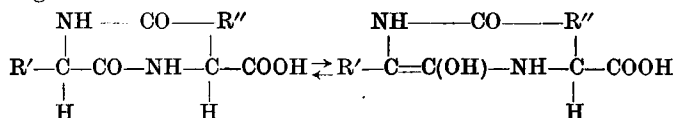
Zentrifugierung von 3,5% CO-Hämoglobin (isoelektrisch). 20 000 Touren pro Minute; mittlerer Radius des Zentr.-Gef. = 5,2 cm. Zentrifugierungszeit = 9 Stunden.

Mit dieser Methode fanden *Svedberg* und *Fåhræus*¹ für Kohlenoxydhämoglobin, das stabiler ist als Oxyhämoglobin (vgl. Kap. 184) ein Molekulargewicht von 67 870; die Schwankungen der Einzelbestimmungen zeigten bei verschiedenen Konzentrationen keinen einheitlichen Gang, so daß man annehmen kann, daß die Kohlenoxydhämoglobininlösung aus gleich großen Molekülen besteht; für Methämoglobin fanden sie 69 750; für Ovalbumin ein anderer Beobachter (*Nichols*) ca. 35 000, also den von *Sørensen* aus elektrochemischen Untersuchungen erschlossenen Wert (vgl. oben).

b) Die Anordnung der chemischen und kolloidchemischen Bausteine in den Eiweißmizellen.

177. Polarimetrische Untersuchungen.

Dakin versuchte auf Grund seiner Racemisierungsversuche (a. a. O.) Aufschlüsse darüber zu bekommen, ob einzelne Peptidbindungen fester sind als andere. Bei der Hydrolyse der Eiweißkörper in saurer Lösung sind alle Aminosäuren bis auf das Glykokoll optisch aktiv. Wenn die Eiweißkörper jedoch längere Zeit mit starkem Alkali in Beziehung traten, dann sind bei der Säurehämolyse einige Säuren optisch aktiv, andere aber inaktiv, d. h. sie haben ihre Aktivität verloren. *Dakin* versuchte zu beweisen, daß es sich hierbei um eine Umwandlung einer aktiven Keto- in eine inaktive Enolform handle.



Diese Keton-Enolumwandlung findet nicht statt, wenn eine Aminosäure eine freie COOH-Gruppe hat. Nach *Dakin* und *Dudley* (a. a. O.) erhält man z. B. bei der Säurehydrolyse von Gelatine, die mit Alkali vorbehandelt, also „racemisiert“ war, in optisch aktivem Zustand: Lysin, Glutaminsäure, etwas Prolin, etwas Alanin, in optisch inaktivem Zustand: Leucin, Phenylalanin, Histidin, Arginin, etwas Prolin, etwas Alanin und natürlich Glykokoll. *Dakin* und *Dudley* schließen daraus, daß die aktiv gebliebenen Aminosäuren endständig sind und abgespalten werden, bevor sie in die Enolform, umgewandelt werden konnten; dagegen werden die inaktiv gefundenen schneller umgewandelt,

¹ Journ. of Americ. Chem. Soc. 48, 430 (1926).

schneller, als sie abgespalten werden. Die Autoren glauben, daraus Schlüsse ziehen zu können, ob einzelne Aminosäuren mehr im Inneren oder mehr außen im Molekül gelagert sind.

*Levene*¹ und seine Mitarbeiter nehmen an, daß die Festigkeit der Peptidbindung im Eiweißmolekül von den Ionisationskonstanten der Amino- und Carboxylgruppen abhängig ist.

178. Fermentative Spaltung.

Daß diese Bindungen verschieden intensiv sind, geht auch daraus hervor, daß manche Peptidbindungen der Tätigkeit von Fermenten mehr Widerstand leisten als andere.

Waldschmidt-Leitz (a. a. O.) glaubt, daß die Spezifität der proteolytischen Fermente ausreichen wird, um die chemische Struktur der Eiweißkörper näher aufzuklären. Er hat mit Hilfe von *Willstätters* präparativen Methoden zur Isolierung einheitlicher enzymatischer Individuen vor allem ein erepsinfreies Trypsin dargestellt und unterscheidet 4 eiweißspaltende Fermenttypen:

1. Erepsin (spaltet nur Polypeptide, keine Eiweißkörper). 2. Trypsin (spaltet einfache Eiweißkörper, Peptin, Clupein (ein Protamin), ferner Thymushiston). 3. Trypsin + Enterokinase (spaltet Eiweißkörper bei alkalischer Reaktion, aber keine Polypeptide). 4. Pepsin (spaltet alle Eiweißkörper bei saurer Reaktion, aber keine Polypeptide). Einstweilen reichen seine Befunde allerdings für strukturelle Fragen noch nicht aus; aber man kann sagen, daß zwischen der Art der Bindung der einzelnen Aminosäuren untereinander und der der Polypeptide untereinander ein Unterschied besteht. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß auch hier *Hofmeister* der erste war, der den Gedanken aussprach, „eine für das biologische Verständnis befriedigende Aufklärung der Konstitution eines bestimmten Eiweißkörpers kann nur durch Untersuchung der Albumosen und Peptone geliefert werden“; heute würden wir sagen, durch Untersuchung der Struktur der Sekundärteilchen.

179. Elektrochemische Untersuchungen.

Mehr noch als die Frage über den Aufbau des einzelnen Eiweißmoleküls aus seinen Aminosäuren ist für den Kolloidchemiker die Frage von Wichtigkeit, wie die einzelnen Moleküle zu größeren Aggregaten (Mizellen) angeordnet sind. Diese Frage wurde, wie bei anderen kolloiden Systemen durch elektrochemische Untersuchungen wesentlich gefördert (vgl. für andere kolloide Systeme Allgem. Teil, Kap. 59). Es erweist sich als notwendig, bei der Besprechung dieser Untersuchungen die Reaktionen der Eiweißkörper bei isoelektrischer und bei nicht isoelektrischer Reaktion zu unterscheiden. Die eindeutigsten Resultate ergeben Untersuchungen an Eiweißkörpern, die bei isoelektrischer Reaktion ausfallen und bei Entfernung von ihr allmählich in Lösung gehen, also das Studium der mit zu- bzw. abnehmender Wasserstoff-

¹ The Hexosamines and Mucoproteins. London 1925.

ionenkonzentration fortschreitenden Peptisationserscheinungen isolabler Proteine.

Ampholytnatur
der Eiweißkörper.

Alle diese Untersuchungen nehmen ihren Ausgangspunkt von der Kenntnis der amphoteren Natur der Eiweißkörper. *W. B. Hardy*¹ war der erste, der darauf hingewiesen hat, daß geronnenes Eiweiß, das in Wasser suspendiert wurde, im elektrischen Feld nach dem positiven Pol wanderte, wenn er Säure, zum negativen, wenn er Alkali zusetzte. *Pauli* und *Landsteiner*² haben dann nachgewiesen, daß auch elektrolytfreies Serumalbumin sol („amphoter, neutrales Eiweiß“) im elektrischen Feld nach beiden Polen wandern kann.

Danach müssen die Eiweißkörper Säuren und Basen binden können. Darüber liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die, wenn wir von älteren historisch interessanten Untersuchungen seit *Sjöquist*³ (1894) absehen, von *Bugarszky* und *Liebermann*⁴ (1898), *Laqueur* und *Sackur*⁵ (1903), *W. B. Hardy*⁶ (1905) auf rationelle Grundlage gesetzt und von *Robertson*⁷ (seit 1906) und *Pauli*⁸ und seinen Mitarbeitern (seit 1906) systematisch an möglichst einheitlichem Material durchgeführt und später (seit 1918) von *J. Loeb*⁹ und seinen Schülern, insbesondere *Hitchcock*, wiederholt, in großem Umfange ausgebaut und, wie wir sehen werden, zu einer sehr einseitigen Theorie verwertet wurden.

Peptisation
bei alkalischer
Reaktion.

Wir wollen zunächst mit der Besprechung von Peptisationserscheinungen bei alkalischer Reaktion beginnen. Die meisten Untersuchungen über das Lösungsvermögen in Alkalien wurden an dem Basen sehr stark bindenden Casein (dargestellt nach *Hammarsten*) gemacht.

Potentiometrische
Messungen
in Alkalihydroxyden.

Pauli untersuchte die Basenbindung durch Casein in einem weiteren Konzentrationsbereich, indem er die Konzentration der freien H-Ionen nach der Mischung maß. Seine Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 46.

g Casein	Zugesetzte Millimole NaOH	Verhalten des Reaktionsgemisches
1	0,5	Opalescent, aber von reproduzierbarer Zusammensetzung, neutral gegen Phenolphthalein
1	0,5—0,9	Neutral gegen Phenolphthalein, zunehmende Klärung, geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender (OH) ⁻ Konzentration
1	0,9	Alkalisch gegen Phenolphthalein, rapide Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender (OH) ⁻ Maximale Bindung 10 Millimole NaOH

Daraus ergibt sich, daß 1 g Casein bei neutraler Reaktion 0,5 bis 0,9 Millimole NaOH binden kann; da sich die Leitfähigkeit dabei nur wenig

¹ Journ. of Physiol. **33** (1905).

² Verhandl. d. 25. Kongr. f. innere Med. 725 (Wien 1908).

³ Skandinav. Arch f. Physiol. **5**, 277 (1895).

⁴ Arch. f. d. ges. Physiol. **72**, 51 (1898).

⁵ Hofmeisters Beitr. **3**, 193 (1903).

⁶ Journ. of Physiol. **33**, 251 (1905).

⁷ Vgl.: Physikalische Chemie der Proteine. Deutsche Ausgabe. Dresden 1912.

⁸ Vgl.: Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1. Hälfte. Dresden 1920.

⁹ Vgl.: Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen. Berlin 1924.

ändert, nimmt *Pauli* an, daß nicht höherwertige Verbindungen entstehen, sondern daß zunächst nur ein Teil der Caseinteilchen aufgeladen wird und daß diese die ungeladenen, an sich unlöslichen in Lösung halten, also etwa eine Verbindung (Casein-Caseinat) Na. Mit beginnendem Alkaliüberschuß ändert sich die Leitfähigkeit und somit Wertigkeit so rapide, daß eine zunehmende Erschließung saurer Valenzen angenommen werden muß, erst im Alkaliüberschuß kommt es zu maximaler Bindung (*Pauli*). Hier fällt die große Ähnlichkeit mit der Peptisation mancher anorganischer Kolloide z. B. der Zinnsäure und des Eisenhydroxyds sehr stark auf (vgl. Allgem. Teil. Kap. 61—61d.)

Ähnliche Resultate erhielt *van Slyke*¹ aus Untersuchungen über die Bindung von Erdalkalihydroxyden an Casein. 1 g Casein kann $11,25 \cdot 10^{-5}$ Äquivalente Calcium- oder Magnesiumhydroxyd binden und bleibt dabei vollkommen unlöslich; um es in Lösung zu bringen, ist eine Bindung von $22,5 \cdot 10^{-5}$ Äquivalenten notwendig, während das Gesamtbindungsvermögen nach *Robertson*² $180 \cdot 10^{-5}$ Äquivalente beträgt.

Potentiometrische Messungen in Erdalkalihydroxyden.

Pauli untersuchte auch die Bindung von NaOH und anderen Alkali- und Erdalkalihydroxyden durch Serumglobulin; dabei stellte sich nach Versuchen von *Adolf*³ heraus, daß 1 g Globulin z. B. im Laugenüberschuß $15,6 \cdot 10^{-3}$ n NaOH zu binden vermag, setzt man diese Menge aber von vornherein zu, so wird nur $11 \cdot 10^{-3}$ n gebunden. Nach *Pauli* ergibt sich daraus ein grundsätzlicher Unterschied des gegen Lackmus neutralen Alkaliglobulinales, in dem die freien COOH-Gruppen durch das Alkali besetzt werden und des Alkaliglobulinales im Laugenüberschuß bis zu dem mit Lauge gesättigten Alkaliglobulinat, das durch Freimachung neuer Ladungen und eventuell auch durch Umlagerung von Peptidbindungen zustande gekommen ist. Nach der in diesem Buch vielfach dargestellten Auffassung über die Peptisation (vgl. z. B. Kap. 61d), kann man durchaus annehmen, daß bei der Bildung des Globulinales im Laugenüberschuß neue Primärteilchen erschlossen werden, die im Zusammenhang von Sekundärteilchen verbleiben.

Basenbindung kann wohl nur an den Carboxylgruppen der Bicarbonsäuren, d. i. Asparagin-, Glutamin- und Oxyglutaminsäure, stattfinden. *Cohn* und *Berggren*⁴ stellen hierfür folgende Berechnung auf: Das Molekulargewicht des Caseins beträgt, aus dem Tryptophangehalt berechnet, 12 800, es enthält dann 19 Mole Glutaminsäure, 8 Mole Oxyglutaminsäure, 4 Mole Asparaginsäure, im ganzen also 31 freie Carboxylgruppen; da 1 Mol Casein 12 Mole Ammoniak liefert, bleiben für die Alkalibindung 19 Carboxylgruppen übrig. Tatsächlich fanden sie, daß 1 g Casein maximal 0,0014 Basenäquivalente bindet, sich also so verhält, als enthielte es 18 Säurevalenzen. Eine ähnliche Übereinstimmung fanden dieselben Autoren für das Zein: sie berechneten 0,003 Äquivalente von NaOH für 1 g und fanden 0,0028 und 0,0031. Für die Gelatine stimmt diese Annahme allerdings nicht (vgl. Kap. 183), ferner *Atkin* und *Douglas*⁵).

Chemismus der Alkalibindung.

¹ *van Slyke* u. *Bosworth*: Journ. of Biol. Chem. **14**, 211 (1913); *van Slyke* u. *Winter*: Journ. of Biol. Chem. **17**, 287 (1914).

² Journ. phys. chemistry **14**, 528 (1910).

³ Kolloidchem. Beihefte **17**, 18.

⁴ Journ. of gen. Physiol. **7**, 45 (1924/25).

⁵ Journ. Soc. Leather Trades Comp. **8**, 359 (1924).

Peptisationser-
scheinungen in
saurer Lösung.

Ähnliche Beobachtungen wie über die Basenbindung wurden auch über die Säurebindung angestellt; die ersten von bleibendem Wert waren die von *Manabe* und *Matula*¹ über die Bindung von Salzsäure durch Serumalbumin; auch hier wird die maximale Säurebindung erst im großen Säureüberschuß erreicht; 1 g Albumin bindet maximal 1,66 Millimole HCl, aber erst bei einem Überschuß von 50 Millimolen. In neueren Untersuchungen an elektrodialysiertem Serumalbumin fanden *Frisch*, *Pauli* und *Valko*², daß 1 g maximal 1,15 Millimole HCl bindet, 1 g elektrodialysiertes Ovalbumin 1,35 Millimole HCl.

Serumalbumin.

Auch hier wird man, wie bei den Alkaliverbindungen, zunächst an ein Freiwerden neuer, hier alkalischer, Valenzen (NH₂-Gruppen) und schließlich an strukturelle Veränderungen denken müssen.

Chemismus der
Säurebindung.

Kossel und *Cameron*³ zeigten, daß das Säurebindungsvermögen der Protamine genau der Anzahl der Aminogruppen des Guanidinkerns des Arginins entsprach. Sie schlossen daraus, daß eine Aminogruppe des Arginins im Molekül frei sei. Auch *van Slyke*⁴ nimmt an, daß das Lysin im Protein eine aber niemals zwei freie Aminogruppen hat. Diese Annahme *Kossels* ließ sich auch für andere Eiweißkörper wahrscheinlich machen. In der Gelatine z. B. ist das Verhältnis Lysin zu Arginin 4 : 5. Bei Annahme eines Molekulargewichtes von 10 300 (*Jordan Lloyd*⁵) berechnete *Bracewell*⁶, daß dann 1 g Gelatine 0,00085 Äquivalente Säure binden müßte; *Jordan Lloyd* fand potentiometrisch 0,0010 Äquivalente, *Hitchcock*⁷ 0,00089, also eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte.

Auch die Untersuchungen über die Säurebindung durch Gelatine, die durch HNO₂ desamidiert wurde, sprechen für die Richtigkeit obiger Annahmen. *Blasel* und *Matula*⁸ haben gefunden, daß desamidierte Gelatine aus einer bestimmten Salzsäurekonzentration halb soviel H-Ionen bindet, wie unbehandelte, aber daß die Bindung der Chlorionen in beiden Fällen praktisch die gleiche ist. *Hitchcock* (a. a. O.) hat die Versuche wiederholt und die Resultate bestätigt: 1 g Gelatine bindet 0,00089 Äquivalente Säure und 1 g desamidierte Gelatine 0,00044. Da bei der Desamidierung mit salpetriger Säure nur die Lysinaminogruppen verschwinden, nicht die des Arginins, stimmen diese Untersuchungen mit der Vorstellung wohl überein, daß die Bindung der Säuren an den freien Lysin- und Argininaminogruppen vor sich geht.

Kompliziertheit
der Säurebin-
dung.

Daraus, daß die Eiweißkörper meist stärker sauer als alkalisch reagieren, ist es begreiflich, daß die Erscheinungen der Säurebindung wesentlich komplizierter sind, indem hier nicht nur die Stärke der Säuren für das Ausmaß der Bindungen von Bedeutung ist, sondern auch das Anion eine große Rolle spielt, aus isohydrischer Essigsäure- und Salzsäurelösung wird z. B. von der ersteren mehr gebunden als von der letzteren. Vom Albumin werden Salz- und Essigsäure ungefähr in gleichem Ausmaß wie vom Globulin gebunden, während das Schwefelsäurebindungsvermögen des Globulins wesentlich größer als das des Albumins ist.

¹ Biochem. Zeitschr. **52**, 385 (1913).

² Biochem. Zeitschr. **164**, 412 (1925).

³ Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 456 (1912).

⁴ Journ. of Biol. Chem. **9**, 185 (1911).

⁵ Biochem. Journ. **14**, 147 (1920).

⁶ Journ. of Americ. Chem. Soc. **41**, 1511 (1919).

⁷ Journ. of gen. Physiol. **4**, 733 (1922).

⁸ Biochem. Zeitschr. **58**, 417 (1914).

Nach neueren Untersuchungen von *M. Adolf* (a. a. O.) vermögen Säuren Globulin. in folgenden Konzentrationen 1 g Globulin zu lösen (bezogen auf $\text{HCl} = 1$):

Tabelle 47.

HCl	1,0
H_2SO_4	6,21
HOOC COOH	9,55
H_3PO_4	3,08
CH_3COOH	9,55
CCl_3COOH	16,0

Es gibt also keine Beziehungen zwischen Globulinlösungsvermögen und Wertigkeit und Stärke der Säuren. Man muß hier vielmehr andere Bindungsmechanismen annehmen, etwa Anlagerungs- oder Molekülverbindungen (*Adolf*), so daß dann Säure im elektrischen Felde mit den negativen Eiweißionen also zum positiven Pole wandert; im Sinne der Darlegung von Kap. 125 dieses Buches könnte man daran denken, daß Säureanionen in den Sekundärteilchen eingeschlossen sind.

Wesentlich einfacher scheint die Säure- und Alkalibindung in Gelatine- Gelatine. selen zu sein. Die Peptisation des Gelatinegels geht so vor sich, daß die mit der Säure reagierenden Gelatineäquivalente bereits im isoelektrischen Punkt alle gleichzeitig und einsäurig reagieren. Zum Verständnis der besonderen Einfachheit der Reaktionen der kolloidchemisch so komplizierten Gelatine (vgl. Kap. 180) müssen wir wohl auch bedenken, daß die Gelatine ja durch Kochen von Kollagenfasern dargestellt wird, somit keineswegs mehr als unveränderter nativer Eiweißkörper angesehen werden kann. Nach *Wintgen* und *Vogel*¹ weisen Gelatinelösungen, die 70 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurden, weitgehende Änderungen der physikalischen Eigenschaften (Farbe, Gelatinierbarkeit) gegenüber gewöhnlichen Gelatinelösungen auf, aber keine Veränderungen im Salzsäurebindungsvermögen.

In höheren Konzentrationen von Säuren oder Alkalien gelten diese Annahmen jedoch auch nicht. *Jordan Lloyd* und *Mayer*² fanden, daß von einer H^+ -konzentration $\text{H}^+ = 0,02$ und von einer OH^- -ionenkonzentration $\text{OH}^- = 0,003$ an die Säure- bzw. Basenbindung wesentlich größer ist, als zwischen diesen beiden Konzentrationen.

*Jaques Loeb*³, der die bis dahin ausgeführten Untersuchungen über Säure- und Alkalibindung für einige Proteine unter besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration nachgeprüft hat, kommt aber zu dem Schluß, daß die Bindung von Proteinen und Säuren eine einfache Salzbindung sei, was er aus seinen Bestimmungen des Grenzpotentials Eiweiß + Säure gegen Säure der gleichen Konzentration beweisen zu können glaubt, da sie den Formeln für das *Donnansche* Membrangleichgewicht entsprechen. *Loeb* nahm auf Grund seiner Untersuchungen an, daß das Grenzflächenpotential nur von der Wasserstoffionenkonzentration und der Valenz der Anionen der betreffenden Säure abhängig ist.

Physikalische
Chemie der
Säurebindung.

¹ Koll.-Zeitschr. 34, 289 (1924).

² Proc. of the Roy. Soc. of London, Ser. B. 1922.

³ Vgl. Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen. Berlin 1924.

Donnan selbst teilt diese Auffassung *Loebs* über die Auslegung der *Donnan*-schen Formeln für die Säure- und Basenbindung der Proteine nicht. Sein Schüler *Rinde*¹ wendet auf die *Loebs*chen Zahlen der HCl-Bindung durch Gelatine *Langmuirs* Formeln für die Adsorption an und findet, daß die theoretischen Werte für die adsorbierten H-Ionen und die H-Ionenwerte, die sich aus *Loebs* Messungen der Aktivitäten der H-Ionen innen und außen ergeben, überraschend übereinstimmen. *Rinde* kritisierte *Loebs* Auffassungen auf Grund seiner eigenen experimentellen Daten folgendermaßen: „Man kann annehmen, daß die Bindung Gelatine-HCl keine chemische Reaktion im Sinne von *Loeb* ist, sondern ein Adsorptionsprozeß; die H-Ionen können durch Restvalenzen an die Gelatine gebunden sein.“

So läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob die Bindung von Säuren und Basen an Eiweißkörper in den von *Loeb* untersuchten Konzentrationen als Ionenadsorption oder als Salzbildung aufzufassen ist. Diese Frage kann somit noch keineswegs als gelöst angesehen werden; jedenfalls nicht im Sinne von *Loeb*.

Charakteristisch für das elektrische Verhalten der Eiweißkörper ist somit vor allem die Reversibilität der Ladung, die darin begründet ist, daß Eiweißkörper amphoter, also dipolar, sind. Einen prinzipiellen Unterschied zwischen der mizellaren Struktur der Eiweißkörper und anderer Kolloide, anorganischer sowohl als organischer (Farbstoffe, Seifen) anzunehmen, ist durch nichts begründet.

180. Physikalische Unterschiede elektrisch geladener und ungeladener Eiweißteilchen².

Mit der elektrischen Aufladung und Entladung gehen bestimmte physikalische Veränderungen der Eiweißmizellen einher, wie besonders von *Pauli*³ und seiner Schule ausführlich untersucht wurde: danach ergab sich, daß Säure- und Basenzusatz die Viskosität von neutralen Eiweißlösungen erhöhen und zwar fallen nach *Manabe* und *Matula* (a. a. O.) Ladungs- und Viskositätsmaximum bei Salzsäure-Albuminsolen zusammen. Nach *Pauli* und *Samec* entspricht der Gang der Viskositäts-Salzsäurekonzentrationskurve bei Gelatinesolen dem der osmotischer Druck—Salzsäurekonzentrationskurve. Säuren und Alkalien hemmen Alkohol- und Hitzegerinnbarkeit von elektrisch neutralen Eiweißkörpern. Das Maximum der Viskosität von Salzsäure-Rinder-serumalbumin fällt mit dem Minimum der Alkoholfällbarkeit zusammen. *Pauli* sucht alle diese Phänomene dadurch einheitlich zu erklären, daß er annimmt, die geladenen Eiweißteilchen seien hydratisiert, demnach viscoser, gegen Dehydratation mehr geschützt, als ungeladene (vgl. hierzu Allgem. Teil Kap. 71). Mit dieser Auffassung würde auch übereinstimmen, daß Neutralsalze diesen Wirkungen

¹ Phil. Mag. Januar 1926, S. 32.

² Über Einzelheiten s. *Handovsky*: Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner, 2. Aufl. S. 121ff. Dresden 1926.

³ Vgl. *Pauli*: Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1. Hälfte. Dresden 1921.

von Säuren und Alkalien entgegenwirken. Die Wirkung der Neutralsalze auf elektrisch neutrales Eiweiß ist verhältnismäßig gering, sie erniedrigen etwas die Viscosität von Serumalbumin und hemmen dessen Alkohol- und Hitzezerinnbarkeit; die Wirkung dieser Salze auf elektrisch geladenes Eiweiß ist wesentlich stärker. So wird die Viscosität von 0,02n-Salzsäure—1proz. Albumin bereits durch 0,0001 n-Alkalisalz beträchtlich erniedrigt (*W. Pauli* und *H. Handovsky*¹).

Wir kommen somit zu dem Schluß: Positiv und negativ geladene Eiweißteilchen sind durch eine erhöhte Hydratation ausgezeichnet. Diese Theorie wurde jedoch nicht allgemein anerkannt. *Loeb* lehnt die Auffassung, daß Eiweißionen viscos und hydratisiert sind, ab und stützt sich dabei auf folgende zwei Phänomene: 1. *Hitchcock*² hat für 1proz. Gelatine-sole nicht beobachten können, daß bei Zusatz von Salzsäure das Optimum von elektrischer Ladung, Maximum von Viskosität und osmotischem Druck, zusammenfallen, was eine Hauptstütze der *Paulischen* Theorie ist und zwar findet *Hitchcock* für das Optimum der elektrischen Ladung $H = 10^{-1,41}$ für das Optimum der Viscosität $10^{-2,9}$ und für das Optimum des osmotischen Drucks $10^{-3,4}$, also beträchtliche Differenzen! *Pauli* und *Wit*³ haben die Versuche über die Säurebindung durch Gelatine wiederholt und fanden ein Viscositätsmaximum bei $10^{-2,69}$ und ein Ladungsmaximum bei $10^{-2,37}$, also eine unbedeutende Differenz. Somit scheint dieses Argument von *Loeb* hinfällig. 2. *Loeb* und *Hitchcock* fanden bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von HCl auf Eieralbumin, daß der osmotische Druck mit zunehmender Säurekonzentration durch ein Maximum geht, nicht aber die Viscosität; sie schließen daraus, daß in dem einen Fall, wo durch Zwischenschaltung der Kollodiummembran ein *Donnansches* Membranpotential zustande kommt, entsprechend der *Donnanschen* Formel ein Maximum auftritt, in der Proteinlösung, wo ein solches Potential nicht zustande kommen kann, aber nicht. Daraus würde sich ergeben, daß die das Maximum bedingende physikalische Veränderung im Zustand der Eiweißkörper nur eine scheinbare ist. *Frisch*, *Pauli* und *Valko*⁴ konnten aber nicht nur das von *Pauli* und *Handovsky* gefundene Viscositätsmaximum von HCl-Serumalbumin bei bestimmtem Konzentrationsverhältnis wiederfinden, sondern entgegen den Befunden von *Loeb* auch ein Reibungsmaximum bei der Einwirkung von HCl auf Eieralbumin beobachten. Also auch dieser Beweisgrund *Loeb's* für seine Ablehnung der Ionenhydratationstheorie der Eiweißkörper ist hiermit widerlegt.

Anfechtungen
der Ionen-
hydratations-
theorie.

179. Stabilität der Eiweißsole.

Die Stabilität der lyophilen Kolloide hängt, worauf insbesondere *Krutz*⁵ hingewiesen hat, von ihrer Lyophilie (vgl. Kap. 33—35) und von ihrer elek-

¹ Biochem. Zeitschr. **24**, 234 (1910).

² Journ. of gen. physiol. **5**, 383 (1923).

³ Biochem. Zeitschr. **174**, 308 (1926).

⁴ Biochem. Zeitschr. **164**, 401 (1925).

⁵ *H. R. Krutz* und *de Jong*: Zeitschr. f. physikal. Chemie **100**, 250 (1922); *Krutz*: Koll.-Zeitschr. **31**, 338 (1922).

trischen Ladung ab. Beide sind durch Salze, höhere Säurekonzentrationen, die Hydrophilie auch durch wasserentziehende Mittel, z. B. Alkohol und durch Hitze leicht zu verändern. Alle diese Faktoren werden daher die Stabilität von Eiweißsolen verändern können.

**Hitze-
gerinnung.** Erhitzt man Eiweißlösungen bis zum Kochen, so erleiden sie eigenartige Veränderungen, entweder das Eiweiß scheidet sich als weißes Gerinnsel ab oder es bleibt kolloid gelöst, hat aber dann andere chemische und physikalische Eigenschaften als das Ausgangsprodukt (vgl. z. B. *Harris*¹). Die Hitzezerinnung von nativem Eiweiß wird durch Salze gehemmt (*Pauli*²). Als besonders die Hitzeokoagulation hemmend erweisen sich die Rhodanide und Jodide. Die Hemmung der Hitzezerinnung beruht vor allem auf der Behinderung des Zusammenflockens, nicht der Denaturierung, wie ein Versuch von *Pauli* und *Handovsky*³ zeigte, indem nachträgliches Dialysieren einer beim Kochen klar gebliebenen Salzeiweißmischung (2 n-NaSCN) zu einer vollständigen Ausflockung führte. Bei langsamer Hitzeokoagulation wird aber auch die Denaturierung durch Salze gehemmt. Das Eiweiß wird nämlich schon tief unter der Koagulationstemperatur durch Erwärmen kontinuierlich verändert, so daß es sich schon bei Temperaturen, die noch unter dem Koagulationspunkt liegen, anders verhält als bei gewöhnlicher Temperatur, bei höherer Temperatur ist bloß die Gerinnungsgeschwindigkeit größer. Dialysiertes Serumalbumin koaguliert normalerweise bei 50°; wenn man es aber 2 Stunden bei einer Temperatur von 37° gehalten hat und hernach wieder abkühlt, zeigt sich, daß sich sein Zustand verändert hat, indem die Viskosität nach dem Erhitzen stets unter jener liegt, die die Lösung vor dem Erwärmen besaß. Ein 2 Stunden bei 40° gehaltenes Albumin fiel sogar 2 Stunden nach seiner Wiederabkühlung auf 25° zum Teil aus. Die so angezeigte Denaturierung wird nun, wie sich mittels Viskositätsbestimmung nachweisen ließ, durch Salze gehemmt (*H. Handovsky*⁴). Einige Versuche dieser Art gibt die Tabelle 48 wieder.

Tabelle 48.

Halbverdünntes dialysiertes Rinderserum, koaguliert bei 50° C.

	Durchströmungszeit (t)			t des wieder auf 25° abge- kühlten Sols
	25°	37°	40°	
Wasser	598	—	—	—
Halbverdünntes Serum	694	—	—	682
Halbverdünntes Serum	694	533	511	Fällung
Serum + 0,05 n NaSCN	689	—	511	689
Serum + 0,05 n Glykokoll	701	—	513	701

Daß Säuren und Alkalien die Hitzezerinnung hemmen, Neutralsalze dieser Hemmung entgegenwirken, wurde bereits besprochen.

¹ Proc. Roy. Soc. London B. **94**, 266 (1923).

² Arch. f. d. ges. Physiol. **78**, 315 (1889).

³ Hofmeisters Beitr. **11**, 415 (1908).

⁴ Biochem. Zeitschr. **25**, 510 (1910).

Die Fällung von Eiweißkörpern durch Nichtelektrolyte ist nicht systematisch untersucht. Alkohole koagulieren Eiweiß (*Spiro*¹). Von Interesse sind die Befunde *T. B. Robertsons*², der beobachtete, daß 1 g Casein in 75 Proz. Alkohol wesentlich weniger elektrisch geladen ist als in Wasser (vgl. Tabelle 49).

Die Versuche sind so durchgeführt: Elektrisch neutrales Casein ist in Wasser unlöslich, in Alkalien löslich (vgl. Kap. 186). Im elektrischen Feld wandert das negativ geladene Casein zur Anode und wird dort entladen und als Häutchen niedergeschlagen; es wird nun einer gegen Lackmus neutralen, also kaum freie OH⁻-Ionen enthaltenden Lösung von Casein in KOH-Alkohol zugesetzt und das Ganze dann in eine U-Röhre gebracht; als Anode wird eine Platindrahtspirale verwendet; wird bei 100 Volt Spannung ein Strom durch die U-Röhre, durch ein Milliampereometer und ein Silbervoltmeter geschickt, so scheidet sich in den Alkohol enthaltenden Alkalikaseinlösungen ein festes, weißes, schwammiges Präzipitat an der Anode ab. Der Caseinniederschlag, der keine anorganischen Bestandteile enthält, kann gewaschen, getrocknet und gewogen werden (vgl. Tabelle 49).

Tabelle 49.
1 g Casein in 0,015 n KOH-Lösung, gegen Phenolphthalein neutral (30°).

Alkohol Proz.	Strom in Ampere a	Dauer des Durchgangs sek. b	Anzahl Coulombs c = a · b	Abgeschiedene Gramm Casein d	Gramm Casein, eine Ladung tragend $e = \frac{d}{c} \cdot 96600$
—			1	0,0242	2336
50	$6,88 \times 10^{-4}$	12 300	8,46	0,2550	2906
75	$1,94 \times 10^{-4}$	13 200	2,56	0,1260	4762

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, wird die Elektrizitätsladung eines Grammäquivalents (entsprechend der durch 96 000 Coulomb abgeschiedenen Caseinmenge) im wässrigen Alkohol von einer größeren Caseinmenge getragen als in Wasser; es hat also wohl im Alkohol eine Aggregation neutraler und geladener Proteinteile stattgefunden; da überdies die Viskosität des Gemisches in hohen Alkoholkonzentrationen abnimmt, war wohl auch gleichzeitig bei 75 Proz. Alkoholgehalt eine Dehydratation der Proteinmizellen zustande gekommen.

Man kann daher die Alkoholfällung der Proteine als eine Dehydratation und Aggregation auffassen, die schließlich zur Ausfällung führen, wobei offen bleibt, welcher Vorgang der primäre ist.

In hohen Konzentrationen wirken Neutralsalze, in minder hohen Erdalkalisalze, ausfällend auf Eiweißkörper; diese Erscheinungen wurden zuerst von *Franz Hofmeister* systematisch untersucht. *Hofmeister* hatte beobachtet:

Koagulierende
Wirkung der
Neutralsalze.

1. Daß sich die Salze in ihrer Fähigkeit, Kolloide zu fällen, zu einer bestimmten Reihe anordnen und zwar sowohl die Kationen als auch die Anionen, die beide an dem Zustandekommen der Fällung beteiligt sind;

2. daß diese Reihen bei der Fällung verschiedener Kolloide wiederkehren (Serumglobulin, Hühnereiweißglobulin, Hausenblasenleim, kolloides Eisenhydroxyd, ölsaures Natrium), somit auf einer Eigenschaft der Salze beruhen und zwar, wie *Hofmeister* annimmt, auf ihrer „wasserentziehenden Fähigkeit“.

¹ Hofmeisters Beiträge 5, 276 (1904).

² Americ. Journ. of Physic.-Chem. 15, 179 (1911).

Hofmeister und *Spiro* glauben denn auch, daß es sich bei der Fällung von Eiweißkörpern durch Alkalisalze um „eine Konkurrenz beider um das Lösungsmittel“ handelt; es entstehen auch, wie *Spiro*¹ nachgewiesen hat, bei diesen Fällungen zwei Schichten, eine kolloidreiche, wasser- und salzarme und eine kolloidarme, wasser- und salzreiche. Die Fällungsreihen, die für die Kolloidfällung maßgebend sind, sind für die Kationen $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Mg}$, für die Anionen $\text{SO}_4 > \text{PO}_4 > \text{Acetat} > \text{Citrat} > \text{Tartrat} > \text{Cl} > \text{NO}_3 > \text{ClO}_4 > \text{Br} > \text{J} > \text{SCN}$; es sind dies die *Hofmeisterschen* Ionenreihen. Die Stellung eines Ions in diesen Reihen ist, wie dies zunächst *Hofmeister* aussprach, durch seine Fähigkeit zur Hydratation bedingt. Eine große Reihe physikalisch-chemischer Erfahrungen der späteren Zeit haben *Hofmeister* Recht gegeben.

Diese Reihen gelten jedoch nur für das neutrale oder alkalische Eiweiß; *Posternak*² hat nachgewiesen, daß für elektropositives (Säure-)Eiweiß gerade die entgegengesetzten Folgen dieser Reihen gelten.

Schwermetall-
salzfällungen.

Die Schwermetalle weisen einen komplizierteren Fällungsmechanismus auf; es kommt hier prinzipiell zu zwei Typen von Fällungen; zunächst eine entladende bei schwachen Salzkonzentrationen; bei dieser ist bloß die Kationenwirkung maßgebend; ihr Ausmaß hängt von der Eiweißkonzentration ab; diese Fällung wird bei weiterem Salzzusatz maximal, nimmt dann ab und schließlich löst sich das entstandene Gel ganz im Überschuß des Salzes, wahrscheinlich auch in dem des Kolloids, nicht aber in Wasser wieder auf. In dieser, auf die erste Fällungszone folgenden Region, ist das Eiweiß positiv geladen wie das Ca^{+} - und H^{+} -Eiweiß (*Pauli* und *Flecker*³). Die zweite Schwermetallsalzfällung, die nicht bei allen Salzen auftritt (vgl. Tab. 50), ist reversibel bei Zn- und Pb-Salzen, irreversibel bei Fe^{+++} - und Ur-Salzen, wohl abhängig von der Löslichkeit der betreffenden Verbindungen mit Eiweiß.

Tabelle 50. 0,808 % Serum-Albumin.

Salz	1. Flockungszone	2. Flockungszone
FeCl_3	0,001 n — 0,002 n	1 n — 3 n
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0,001 n	0,25 n — über 1,5 n
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,001 n	0,01 n — „ 1,5 n
UO_2Cl_2	0,001 n — 0,01 n	0,125 n — „ 0,25 n
CuSO_4	0,0005 n — 0,25 n	fehlt
CuCl_2	0,0005 n — 0,005 n	„
HgCl_2	0,0005 n — 0,005 n	„
AgNO_3	0,0001 n — 0,5 n	„
ZnSO_4	0,0001 n — 0,1 n	3 n, reversibel
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,0001 n	0,01 n — 1 n, reversibel
FeCl_2	—	—
CoCl_2	—	—
MnCl_2	—	—
CdCl_2	—	—

¹ Hofmeisters Beitr. 4, 300 (1904).

² Ann. Inst. Pasteur 15, 85 (1901).

³ Biochem. Zeitschr. 41, 489 (1912).

Biologisch ist es wichtig, ob die Fällungen von Proteinen durch Schwermetallsalze schnell oder langsam verlaufen (*Handovsky*¹), d. h. ob der Ausfällung ein langes, sich auf einen größeren Konzentrationsbereich erstreckendes, gelatinöses Vorstadium vorausgeht, wie es etwa *Gann* bei der Koagulation von Aluminiumhydroxydsolen beobachtet und quantitativ gemessen hat, oder nicht. Es gibt nämlich zwei biologisch verschieden wirkende Typen von Schwermetallsalzen, solche, die in kleinen Konzentrationen Haut und Schleimhäute ätzen (Hg, Ag-Salze), und solche, die auch in großen nicht ätzen, sondern adstringieren, d. h. abdichten, die Gewebe vor allem für entzündliche Stoffe weniger permeabel machen, so daß mit ihrer Hilfe Entzündungen lokal bekämpft werden können; hierher gehören z. B. Al, Pb, Fe, Cr; die Schwermetalle des ersten Typus bilden keine kolloiden Hydroxyde, die des letzteren wohl. *Handovsky* konnte nachweisen, daß AlCl_3 bei gleicher H^+ -Ionenkonzentration eine wesentlich geringere Gerinnungsgeschwindigkeit gegenüber dialysiertem Eialbumin hat als AgNO_3 . Auch beim Tannin, das ein therapeutisch wichtiges Adstringens ist, geht der Ausflockung von dialysiertem Eialbumin ein länger dauernder Viskositätsanstieg voraus.

Die Fällungen von Eiweißkörpern durch stärkere Säurekonzentrationen sind irreversibel².

4. Spezielle Beispiele.

a) Gelatine. (Vgl. III. Aufl. Kap. 125.)

Farblose, gereinigte Sorten von Leim oder Glutin, werden Gelatine genannt. Auf 130°C gebrachte Gelatine nimmt wieder die Eigenschaften des Kollagens an, aus dem es durch Erwärmen mit Wasser oder durch verdünnte Säuren entstanden ist. Die beim Erhitzen sich abspielenden Vorgänge können sowohl chemisch wie kolloidchemisch gedeutet werden. Wie wir aus Kap. 120 gesehen haben, läßt sich sogar durch einfaches Absaugen eines gallertigen Niederschlages auf dem Filter dessen Verhalten gegen Reagenzien weitgehend beeinflussen, viel mehr noch durch Trocknen und Erhitzen.

Es gibt zahlreiche Sorten Gelatine im Handel, die sich voneinander in ihrem Reinheitsgrade, ferner durch Verschiedenheiten beim Gelatinieren, kleine Unterschiede in den Goldzahlen usw. unterscheiden; derartige Qualitätsdifferenzen kommen bei bakteriologischen Arbeiten, ferner in manchen Industriezweigen, z. B. bei der Herstellung photographischer Platten, sehr in Betracht; für die allgemeine Charakterisierung ist es aber nicht erforderlich, auf dieselben einzugehen, da für alle Sorten die charakteristischen Merkmale des Glutins gelten, wenn auch in verschiedenen Graden der Deutlichkeit. So ist bei einigen das Gelatinieren des Hydrosols mit dem Eintreten einer auffälligen Trübung verknüpft, bei anderen wieder nur mit geringfügiger Opalescenzzunahme. Auch in der Viskosität, im osmotischen Druck u. a. zeigen sich Verschiedenheiten. Diese Unterschiede beruhen zweifellos auf Verunreinigungen und den dadurch herbeigeführten Strukturverschiedenheiten der sich bildenden Gallerte.

¹ *Handovsky*: Elemente der Arzneiwirkungen. Leipzig 1925.

² Vgl. *Pauli* und *Wagner*: Akad. Anz. d. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. März 1910; ferner *Zoja*: Koll.-Zeitschr. 3, 249 (1908).

182. Darstellung und Eigenschaften der Gelatine. (Vgl. III. Aufl. Kap. 126.)

Leim entsteht durch Kochen von Kollagen mit Wasser am besten bei Säurezusatz. Er enthält 0,2 bis 0,7 Proz. Schwefel, der Schwefelgehalt schwankt je nach der Herkunft des Kollagens (Knochen, Haut, Sehnen usw.).

Bausteine. Unter den Bausteinen sind hervorzuheben: Glykokoll, Leucin, Asparagin-, Glutaminsäure, Alanin, Phenylalanin, besonders reichlich Prolin, dagegen kein Tyrosin.

Das spezifische Gewicht der lufttrockenen Gelatine beträgt 1,35 (*Frank*¹) bis 1,41 (*Lüdeking*²).

Mizellargröße. Die Mizellargröße der Gelatine ist nach Untersuchungen von *W. Biltz*³ aus Messungen des osmotischen Druckes rd. 30 000. *Eggert* und *Reitstötter*⁴ konnten diese Befunde für mehrere Gelatinesorten bestätigen; elektrodiagnostisch gereinigte Gelatine ergab nach ihnen Mizellargewichte von rd. 40 000. Auch die Befunde von *Wintgen* und *Löwenthal*⁵, daß stets 30 000 g Gelatine von einem Äquivalentgewicht kolloiden Chromoxydes maximal gefällt werden, stimmen mit diesen Messungen überein. Nach den Untersuchungen von *Procter*⁶, *Wintgen* und *Vogel*⁷ u. a. beträgt das Verbindungsgewicht der Gelatine (Äquivalentaggregat) bei Lösen in Säuren und Alkalien rd. 850. Eine Mizelle bestünde demnach aus etwa 50 Molekülen; der letzteren käme die Formel zu: $C_{35}H_{57}O_{13}N_{11}$.

Reaktionen. Gelatinelösungen werden im allgemeinen von Säuren nicht gefällt, auch nicht bei Siedehitze, ebenso nicht von Alaun, Bleiweiß, dagegen sehr intensiv von Gerbsäure (Tannin), besonders in Gegenwart von Salzen. Platinchlorid, Goldchlorid, Zinnchlorid wirken fälegend, die Niederschläge lösen sich in der Siedehitze, kehren aber beim Abkühlen wieder. Quecksilbernitrat und basisches Bleinitrat fallen, Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Salzsäure oder neutralen Salzen. Die Alkaloidreagenzien fallen alle. Gelatine gibt die Xanthoproteinreaktion, wenn auch nur schwach. Die Biuretreaktion ist sehr intensiv, und zwar von dunkelvioletter Farbe. Die *Millonsche* Reaktion zeigt auch die gereinigte Gelatine (*P. Sternberg*⁸).

β -Glutin. Beim Kochen mit Wasser geht Gelatine in die nicht gelatinierende Modifikation β -Glutin, auch Gelatose oder Glutose genannt, über. Bei längerem Kochen entstehen Leimalbumosen und Leimpeptone, schließlich, besonders in Gegenwart von Säuren, Aminosäuren.

Verschiedene Sorten. Welchen Einfluß die Qualität der Gelatine auf den osmotischen Druck ausübt, ist von *W. Biltz* gezeigt worden (vgl. S. 229). Die Technik kennt verschiedene Sorten Gelatine, die durch Auslaugen von enthaarten Häuten, Knochenknorpeln, Sehnen oder dgl. mit Wasser von verschiedener Temperatur

¹ Kolloidchem. Beih. 4, 196.

² Wiedemanns Ann. 35, 552 (1888).

³ Zeitschr. f. physikal. Chemie 91, 719 (1916).

⁴ Ebd. 123, 363 (1926).

⁵ Koll.-Zeitschr. 34, 292 (1924).

⁶ Vgl. Kolloidchem. Beih. 2, 243 (1911).

⁷ Koll.-Zeitschr. 30, 47 (1922).

⁸ Inaug.-Diss. Göttingen 1913.

erhalten werden. Bei der niedrigsten Temperatur, z. B. 50° , bildet sich die reinste und beste Gelatine; die bei Kochhitze erhaltenen Sorten können recht schlecht sein. Bei den besten technischen Sorten fand *Biltz* das höchste Molekulargewicht. Die besseren Sorten hatten auch höhere Schutzwirkung (kleinere Goldzahlen) und höhere Viskosität als die bei höherer Temperatur erhaltenen Proben, was dafür spricht, daß in den letzteren schon ein Teil der Gelatine in weniger schützende Hydrolyseprodukte zerfallen ist.

*Smith*¹ nimmt an, daß die Gelatine im Sol in zwei Formen existiert, die Zwei Formen. eine, Gelatine A, ist stabil über 35° und hat eine spezifische optische Drehung von -313 ; die andere Gelatine B, ist nur bis 15° stabil und hat eine optische Drehung von -141 . *Trunkel*² hatte schon früher beobachtet, daß die optische Drehung zwischen 15 und 35° veränderlich ist, und zwar von allen von ihm untersuchten Eiweißkörpern nur bei der Gelatine.

Von *Graham* wurde der Leim als Typus der Kolloide hingestellt. In erster Linie wohl deshalb, weil bei ihm alle Kolloidformen so sehr leicht auftreten: das Sol, das Gel, die Gallerte. Bekanntlich quillt Leim in Wasser zu Gallerte, die in der Wärme zerfließt und eine dickflüssige Lösung bildet. Beim Erkalten verwandelt sich diese Lösung wieder in eine mehr oder weniger steife Gallerte (Gelatinierung). Dieser Vorgang ist reversibel, sofern man allzulanges Erwärmen vermeidet, das chemische Veränderungen hervorruft. Viskositätsänderungen, Verschiebungselastizität, vor allem die Einwirkung von Zusätzen bei der Gelatinierung sind vielfach studiert worden. Über die Struktur und Ultramikroskopie der Gelatinelösungen und Gallerten und ihre Bedeutung für die Ultrafiltration vgl. Allgemeiner Teil, Kap. 23.

183. Quellung. (Vgl. III. Aufl. Kap. 128, 128 a, 128 b.)

In Wasser quillt Gelatine, wie erwähnt, zu einer Gallerte und nimmt dabei das 8 bis 10fache ihres Gewichtes an Wasser auf, nach Arbeiten von *Chiari* sogar das 5 bis über 16fache ihres wasserfreien Gewichtes (vgl. auch *Chiari* S. 233). Das auf diese Weise aufgenommene Wasser wird in einer mit Wasserdampf nahezu gesättigten Atmosphäre zum größten Teil wieder abgegeben. Erst wenn der Wassergehalt auf ca. 50 Proz. des Trockengewichts herabgesunken ist, tritt Gleichgewicht mit dem Wasserdampf ein. Dieses Wasser wird erst allmählich bei geringeren Dampftensionen abgegeben. Vollkommen trockene Gelatine nimmt umgekehrt, in eine wasserhaltige Atmosphäre gebracht, Wasserdampf bis zu 50 Proz. auf. Dieses Wasser ist viel fester gebunden als das eigentliche Quellungswasser. Das geht auch aus den Bestimmungen der Quellungswärme und der Quellungsgeschwindigkeit hervor.

Nach *Wiedemann* und *Lüdeking*³ beträgt die Quellungswärme pro Gramm Quellungs-
wärme. Gelatine 5,7 cal. Beim Zerfließen der Gelatine wird umgekehrt Wärme ge-

¹ Journ. of the Americ. Chem. Soc. **41**, 135 (1919); **43**, 1350 (1921).

² Biochem. Zeitschr. **26**, 493 (1910).

³ Wiedemanns Ann. N. F. **25**, 145 (1885).

bunden; der Vorgang kann also mit der Auflösung mancher Salze verglichen werden, bei welchen zunächst Hydratation unter Wärmeentwicklung, bei weiterem Verdünnen Wärmebindung eintritt.

Die Quellungswärme hängt im allgemeinen in hohem Maße vom Feuchtigkeitsgehalt des Hydrogels ab; dies ist aus der Tabelle 51 von *Rodewald*¹ ersichtlich, in welcher die Quellungswärme von Stärke verschiedenen Wassergehalts bestimmt worden ist.

Tabelle 51.

Proz. H ₂ O	Q
0,23	28,11
3,23	20,97
8,16	12,43
12,97	7,37
19,52	2,91

Q ist die pro Gramm Substanz entwickelte Wärmemenge in Calorien.

Man erkennt, daß Stärke mit über 20 Proz. Wasser nur noch wenig Wärme entbindet.

Quellungs-
geschwindigkeit.

Mit der großen Quellungswärme Hand in Hand geht eine starke Volumkontraktion, welche sich besonders bei der Aufnahme der ersten Wassermengen bemerkbar macht. Auch die Bestimmung der Quellungsgeschwindigkeit von Gelatine durch *Hofmeister*² und *Pauli*³ spricht für eine besonders starke Bindung des Wassers zu Beginn der Quellung. Das Wasser wird zuerst rasch, später zunehmend langsamer aufgenommen.

Quellungs-
druck.

Ältere Versuche von *Reinke* über den Quellungsdruck wurden an einer Alge angestellt, neuere rühren von *Posnjak* und *Freundlich*⁴ her. Diese untersuchten den Quellungsdruck von Kautschuk und Gelatine mit einem Apparat, der mit dem von *Reinke* angegebenen im Prinzip übereinstimmte, und fanden, daß die Ergebnisse der Versuche sich am besten mit der Annahme capillarer Wirkung erklären lassen, weniger gut unter der Annahme, daß es sich um Lösungsvorgänge handle.

Es zeigte sich u. a., daß sich bei gegebenem Drucke ein bestimmter Gleichgewichtszustand einstellt, der sich von niederen wie von höheren Drucken aus umkehrbar erreichen läßt. Zwischen dem Druck P und dem Gehalt c an quellbarem Stoff g (Kautschuk bzw. Gelatine in 1000 ccm der Mischung derselben mit Flüssigkeit) ergab sich die Beziehung:

$$P = P_1 \cdot c^k$$

in der P_1 und k Konstanten sind. k hat immer ungefähr denselben Wert von etwa 3; P_1 variiert stark von Gel zu Gel und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit.

In neuerer Zeit haben *Eggert* und *Reistötter* (a. a. O.) Untersuchungen über die Wasserbindung der Gelatine aufgenommen. Auch sie fanden, daß die ersten

¹ Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 206 (1897).

² Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 395 (1890).

³ Arch. f. d. ges. Physiol. **67**, 219 (1897).

⁴ Kolloidchem. Beih. **3**, 417 (1912).

von trockener Gelatine aufgenommenen Wassermengen pro Mol Wasser mehr Wärme entbinden als die späteren; die Hydratationswärme der ersten Wassermengen entspricht derjenigen wasserfreier anorganischer Salze, die im späteren Stadium der Quellung der der Hydratation von Ionen. Sie folgern daraus für die Struktur der Gelatinegallerte folgendes: Das bei der Quellung zuerst aufgenommene Wasser erleidet eine experimentell nachweisbare Deformation und durchdringt das Innere der Mizelle. Weitere Wassermengen werden in Gestalt von Hüllen angelagert. Die letzten Wassermengen sind in den Capillaren und Vakuolen der Gelatinegallerte enthalten.

Sehr interessant sind die Beobachtungen *Bütschlis*¹, nach welchen es leicht ist, das Wasser einer Gelatine- oder Agar-Agar-Gallerte durch Alkohol und diesen wieder durch Chloroform, Terpentinöl, Xylol zu ersetzen, wodurch Gallerten entstehen, die sich durch Festigkeit und starke Trübung auszeichnen, die beim Eintrocknen nur wenig schrumpfen und sich dann gerade so wie das Gel der Kieselsäure mit Luft füllen, wobei sie kreideweiß und undurchsichtig werden. Alko-,
Benzozgel

Diese Versuche stehen in Beziehung zu den von *van Bemmelen* bei der Kieselsäure usw. durchgeführten und stellen die so behandelte Hydrogele den anorganischen, etwa dem Gel der Kieselsäure, nahe zur Seite (vgl. Allgemeiner Teil, Kap. 27).

*Bachmann*² stellte nach *Bütschlis* Vorgang Alkogelee der Gelatine her und untersuchte deren Druckkonzentrationsdiagramme. Sowohl das Alkogel, als insbesondere das aus diesem dargestellte Benzogel der Gelatine weisen große Ähnlichkeiten mit dem Verhalten der entsprechenden Alko- bzw. Benzolgele der Kieselsäure auf (vgl. hierzu Kap. 23).

Die Beeinflussung der Quellung durch Fremdstoffe wurde zuerst von *Hofmeister*³ untersucht. Als Grundregel gilt dabei: Was die Gelatinierung beschleunigt, also die Elastizität vergrößert, setzt die Quellbarkeit herab und umgekehrt. *Hofmeister* fand in diesen grundlegenden Arbeiten, daß sich die Salze in verschiedenen Konzentrationen zu folgenden Gruppen anordnen: Quellungshemmende Salze: Na-Sulfat, -tartrat, -citrat, -acetat — Wasser — quellungsfördernde Salze: NaCl, KCl, NH₄Cl, NaClO₃, NaNO₃, NaBr. Quellung in
Gegenwart
von Salzen.

Hofmeister hat auch untersucht, in welchem Verhältnis Wasser und Salze aus Lösungen aufgenommen werden (vgl. Tabelle 49) und dabei folgende Gesetzmäßigkeiten beobachtet:

Die Gallerte nimmt aus Salzlösungen Wasser und Salze auf, und zwar steigt die Wasseraufnahme mit der Salzkonzentration bis zu einem Maximum und nimmt dann ab; die Salzaufnahme hingegen nimmt annähernd proportional mit der Salzkonzentration zu, sie findet bei größeren Salzkonzentrationen so lange statt, bis die Salzkonzentration der Gallerte der der umgebenden Lösung annähernd gleich ist (vgl. Tabelle 52).

¹ *Bütschli*: Über den Bau quellbarer Körper. Göttingen 1896.

² Zeitschr. f. anorg. Chemie **100**, 1 (1917).

³ Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 210 (1891).

Tabelle 52. (aus Hofmeister, a. a. O. S. 217.)

gNaCl auf 100g H ₂ O	Gesamt- menge der imbibierten Flüssigkeit	davon Wasser			Salz neu auf- genommen	Konzentr. d. imbib. Lösung in Proz.	Mittlere Konz. der eingedrungenen Salzlösung in Proz.
		im ganzen	ursprüng- lich vor- handen	neu aufge- nommen			
0	6,43	6,43	3,84	2,50	—	—	—
2	8,34	8,19	3,84	4,35	0,15	1,76	3,27
4	9,00	8,67	3,84	4,83	0,33	3,65	6,37
8	9,65	8,94	3,84	5,10	0,71	7,35	12,19
10	9,98	9,08	3,84	5,24	0,90	8,99	14,61
14	10,95	9,62	3,84	5,78	1,33	12,14	18,69
16	11,72	10,13	3,84	6,29	1,59	13,57	20,23
18	10,70	9,06	3,84	5,22	1,64	15,29	23,84

Leimplatten 0,75 g; Trockengewicht 20,94 Proz. Aschengehalt 0,34 Proz.; Versuchsduer 48 St.

Eine Speicherung von Salzen in Gallerten konnte für Natriumchlorid und -tartrat nicht beobachtet werden, wohl aber für Methylviolett (bis zu 30 Proz.).

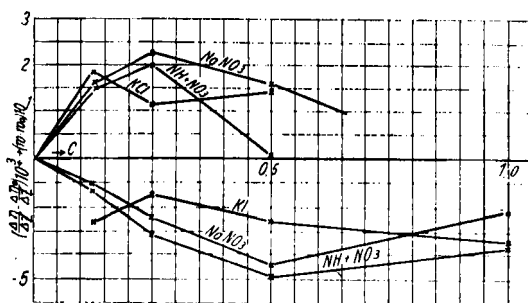


Fig. 54. In dieser Abbildung bedeuten die Abszissen Konzentrationen, die Ordinaten über der Mittellinie die in gleichen Zeiten von Gelatineplatten aufgenommenen Wassermengen; die unter der Mittellinie die in gleichen Zeiten stattfindende Viskositätsänderung; die obere und untere Kurve sind fast Spiegelbilder.

Hofmeister gelang es auf diese Weise die therapeutische Wirkung von Salzen aufzuklären, er konnte zeigen, daß quellungshemmende Salze abführend, quellungsfördernde harntreibend wirken.

Wo. Ostwald¹ hat die in gleichen Zeiten von Gelatineplatten aus Salzlösungen aufgenommenen Wassermengen in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen der Lösungen mit v. Schröders Beobachtungen über die zeitliche Zunahme der Zähigkeit eines Gelatinesols in ihrer Ab-

hängigkeit von der Konzentration der Lösungen verglichen. Wie die Abb. 54 zeigt, ergibt sich für beide Kurven ein spiegelbildliches Verhalten, es gilt also auch hier: was die Gelatinierung begünstigt, benachteiligt die Quellung und umgekehrt.

Den beträchtlichen Einfluß von H- und OH-Ionen auf die Quellung von Gelatinegallerten haben fast gleichzeitig K. Spiro² und Wo. Ostwald³ beschrieben; letzterer hat zuerst quantitative Messungen über den Einfluß von Konzentration und Art von Säuren und Alkalien auf den Quellungsgrad von Gelatinegallerten angestellt.

¹ Arch. f. d. ges. Physiol. 108, 563 (1905); 111, 581 (1906).

² Hofmeisters Beitr. 5, 270 (1904).

³ Arch. f. d. ges. Physiol. 108, 563 (1905); 111, 581 (1906).

Nach den Untersuchungen von *Jordan Lloyd*¹ nimmt die Quellung der Gelatine auf der sauren Seite sehr schnell bis zu einer $H = 10^{-2.7}$ zu und fällt dann wieder schnell ab. Auf der alkalischen Seite findet ein erst langsamer, dann gleichfalls schneller Anstieg der Quellung bis zu einem $H = 10^{-12}$ statt.

Besonders exakte Untersuchungen über die Säurequellung wurden von *R. Chiari*² ausgeführt, der mit einer tunlichst salzfreien Gelatine und mit kohlensäurefreiem Leitfähigkeitswasser arbeitete. Danach nimmt 1 g trockene Gelatine maximal 27,43 g Wasser bei 18° C auf, kohlensäurehaltiges Wasser ruft wesentlich stärkere Quellung hervor. Bei $2 \cdot 10^{-5}$ n H liegt nach *Chiari* ein Quellungsminimum der Gelatine; diese Konzentration entspricht ihrem isoelektrischen Punkt (*Michaelis*³, *Wintgen* und *Vogel*⁴). *Michaelis*⁵ hat beobachtet, daß die Viskosität von Gelatinesolen im isoelektrischen Punkt am geringsten ist. Bei dieser Wasserstoffionenkonzentration kann man Gelatine auch zur Kristallisation bringen (*Bradford*⁶).

*Loeb*⁷ behauptet, daß auch die Quellung der Gelatine in verschiedenen Säuren nur von der H-Ionenkonzentration und der Valenz der Anionen abhängig ist. *Wo. Ostwald*, *Kuhn* und *Böhme*⁸ konnten diese Resultate nicht bestätigen. Sie fanden, daß die maximale Wasseraufnahme verschiedener Säuren nicht mit ihrer Valenz zusammenhängt. *Kuhn*⁹ fand bei der Untersuchung von 60 organischen Säuren, daß von einem Zusammenhang zwischen Basizität der Säuren und Maximum der von ihnen hervorgerufenen Quellung keine Rede sein könne.

Für die Quellung von Gelatinegallerten in Alkalien wurde beobachtet, daß starke Basen in isohydrischen Konzentrationen annähernd gleiche Quellungswirkung ausüben (Triäthylamin, Piperidin, Natronlauge).

Salze wirken der durch Säuren und Basen hervorgerufenen Quellungsförderung entgegen.

Gleichartig wie auf Gelatine ist die quellende Wirkung von Säuren, Laugen und Salzen auf das Fibrin (*M. H. Fischer* und *G. Moore*¹⁰) auf isolierte Muskeln (*J. Loeb*¹¹), auf isolierte Augäpfel (*M. H. Fischer*¹², *Bottazzi* und *Scalinzi*¹³), auf Gerste (*Brown*¹⁴, *Schröder*¹⁵).

¹ Biochem. Journ. **14**, 147, 584 (1920).

² Biochem. Zeitschr. **33**, 167 (1911).

³ Biochem. Zeitschr. **24**, 79 (1910).

⁴ Koll.-Zeitschr. **30**, 45 (1922).

⁵ Biochem. Zeitschr. **25**, 401 (1910).

⁶ Biochem. Journ. **14**, 91 (1920); **15**, 553 (1921).

⁷ Journ. of gen. physiol. **3**, 547 (1920/21).

⁸ Kolloidchem. Beih. **20**, 412 (1925).

⁹ Kolloidchem. Beih. **14**, 147 (1921).

¹⁰ Koll.-Zeitschr. **5**, 197 (1909). — Amer. Journ. Physiol. **20**, 330 (1917).

¹¹ Arch. f. d. ges. Physiol. **75**, 303 (1899).

¹² Vgl. *M. H. Fischer*, Kolloidchemie der Wasserbindung, Dresden und Leipzig 1927.

¹³ Rend. Roy. Accad. dei Lincei **18** (1909).

¹⁴ Proc. of the Roy. Soc. of London, Ser. B. **81**, 81 (1909).

¹⁵ Zentralbl. f. Bakteriologie. **28**, 492 (1910).

Festigkeit. Trockener Leim zeichnet sich durch außerordentlich große Festigkeit aus. Die Festigkeit äußert sich nicht allein bei Festigkeitsproben, bei der Verkittung zweier Hölzer durch Leim, die so fest werden kann, daß das Holz leichter bricht als die geleimte Stelle, sondern auch im Verhalten von Leim oder Gelatine auf geschliffenen Glasflächen. Werden derartige mit Leim begossene Glasflächen gut getrocknet, so zieht sich der Leim zusammen und reißt unter geeigneten Umständen kleine Lamellen aus der Oberfläche des Glases heraus. Man kann auf diese Weise eisblumenähnliche Reliefs in Glasoberflächen erzeugen, ein Verfahren, das industriell Anwendung gefunden hat. Diese Versuche veranschaulichen zugleich die bedeutende Adhäsion zwischen Leim und anderen amorphen Substanzen. Feuchte Gelatine hat um so geringere Festigkeit je höher der Wassergehalt ist.

Beim Ausfrieren erleidet feuchte Gelatine eine irreversible Zustandsänderung. Nach dem Auftauen hat sie eine andere Beschaffenheit als vorher. Dies äußert sich in der mikroskopischen Struktur der Gallerte, in einer Verminderung der Quellbarkeit und Klebekraft.

b) Hämoglobin. (Vgl. III. Aufl. Kap. 130.)

Die rote Farbe des Blutes rührt teils vom Hämoglobin, zum größten Teil von seiner Sauerstoffverbindung, dem Oxyhämoglobin, her.

184. Vorkommen und Eigenschaften.

In den roten Blutkörperchen ist die Hämoglobininlösung in einem Gerüstwerk eingeschlossen. Das Material dieses Gerüsts (Stroma) besteht zum großen Teil aus Cholesterin, Lecithin. Die in den roten Blutkörperchen enthaltene Lösung ist mit einer Kochsalzlösung von 0,9 Proz. Gehalt isotonisch; in ihr erleiden die Blutkörperchen keine sichtbaren Veränderungen. In konzentrierteren Lösungen von Kochsalz schrumpfen sie, in verdünnteren quellen sie, und die Quellung kann so weit gehen, daß das Hämoglobin sich von dem Stroma trennt und in die Außenflüssigkeit übergeht (Hämolyse). Auch Gefrierenlassen des Blutes und Einwirkung verschiedener Reagenzien, z. B. Äther, Chloroform, Saponin, können Hämolyse herbeiführen.

Das Hämoglobin enthält 96 Proz. Eiweiß und 4 Proz. Farbstoff (Hämochromogen); dieser wieder enthält 10 Proz. Eisen.

Das in Wasser gelöste Hämoglobin diffundiert nicht durch Pergamentmembranen, seine Lösung ist nach der *Grahamschen* Definition eine kolloide Lösung. Es ist bemerkenswert, daß es auch von *Beckhold*-Filtern geeigneter Dichte zurückgehalten wird; *Beckhold* verwendet Hämoglobininlösungen als Standard zur Bestimmung der Durchlässigkeit seiner Filter. Hämoglobinkristalle aus Blut verschiedener Tiere haben nicht ganz übereinstimmende Zusammensetzung und Eigenschaften.

Verbindungen mit Gasen. Eine hervorragend wichtige Eigenschaft des Hämoglobins ist seine Fähigkeit, Sauerstoff, auch Kohlenoxyd und andere Gase aufzunehmen und mit ihnen Verbindungen, Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin u. a. zu geben.

Die Abhängigkeit der Sauerstoffbindung des Hämoglobins von äußeren Bedingungen (Sauerstoffdruck, Reaktion, Salzgehalt usw.) wurde insbesondere von *Barcroft*¹ und seiner Schule ausführlichst untersucht; ihre Kenntnis ist von großer physiologischer Bedeutung.

Das Oxyhämoglobin krystallisiert leichter als Hämoglobin.

In markanter Weise unterscheidet sich das Absorptionsspektrum des Oxyhämoglobins von dem des Hämoglobins. Ersteres hat zwei scharfe, gut begrenzte Absorptionsstreifen im Gelbgrün zwischen D und E, letzteres einen einzigen Absorptionsstreifen, der zwischen den beiden erstgenannten liegt. Eine derartige Verschiedenheit der Absorptionsspektren deutet auf chemische Änderungen des Moleküls hin. Oxyhämoglobin wird sehr rasch reduziert, da es seinen Sauerstoff mit größter Leichtigkeit wieder abgibt, ein Umstand, der größte Bedeutung für die Oxydationsvorgänge im Organismus hat; in der Lunge wird Sauerstoff aufgenommen, an das Hämoglobin gebunden, mit den Blutkörperchen zu den Geweben transportiert und dort abgegeben und zu Oxydationsprozessen verbraucht.

Adsorptions-
spektra.

Bei längerer Aufbewahrung geht das Hämoglobin in eine andere Modifikation, das Methämoglobin, über, ebenso unter dem Einfluß einer ganzen Reihe von sehr verschiedenen Reagenzien. Diese Umwandlung hat sich als ein Oxydationsvorgang erwiesen, ein Mol Methämoglobin enthält ein halbes Grammatom O mehr als 1 Mol Hämoglobin². Methämoglobin ist viel beständiger als Oxyhämoglobin, es gibt seinen Sauerstoff nicht einmal im Vakuum ab; die Methämoglobinbildung innerhalb des Blutkreislaufes ist auch aus diesem Grund eine schwere Vergiftung. Methämoglobin hat in saurer Lösung ein anderes Absorptionsspektrum als in alkalischer, beide unterscheiden sich von dem des Oxyhämoglobins.

Methämo-
globin.

Wie mit Sauerstoff, geht das Hämoglobin auch mit Kohlenoxyd Verbindungen ein, wobei es eine kirschrote Farbe annimmt. Die Krystalle des Kohlenoxydhämoglobins zeigen einen schwachen, aber schönen Pleochroismus, purpurrot und weiß; die Absorptionsstreifen sind denen des Oxyhämoglobins ähnlich, aber mehr nach E hin verschoben. Das gebundene Kohlenoxyd wird nur schwer an das Vakuum abgegeben. Die Affinität des Hämoglobins zum Kohlenoxyd ist etwa 250mal größer als die zum Sauerstoff, es hat daher die Fähigkeit, auch in kleinsten Konzentrationen große Mengen Sauerstoff aus dem Oxyhämoglobin zu verdrängen, auf dieser Reaktion beruht die große Giftigkeit des Kohlenoxyds. Auch gegen Reagenzien ist Kohlenoxydhämoglobin beständiger als Oxyhämoglobin.

Kohlenoxyd-
hämoglobin.

Über das Molekulargewicht des Hämoglobins wurde bereits ausführlich gesprochen (vgl. Kap. 175). Das Oxyhämoglobin ist eine wesentlich stärkere Säure als das Hämoglobin; das ist biologisch wichtig, Kohlensäure steigert nämlich die Dissoziation des Oxyhämoglobins, somit die Sauerstoffabgabe, da

Oxyhämoglobin und
Hämoglobin
als amphoterer
Elektrolyt.

¹ Vgl. Die Atmungsfunktion des Blutes, Berlin 1927.

² Vgl. zu dieser biologisch interessanten Frage *Küster*, Zeitschr. f. physiol. Chem. 66, 202 (1910); *Reinbold*, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 261 (1913); *Conant*, Jl. of biol. chem. 57, 401 (1923); *R. Meier*, Arch. exp. Path. u. Pharm. 108, 280 (1925).

die Sauerstofftension des Oxyhämoglobins größer ist als die der Umgebung, wird es dissoziieren, also Sauerstoff abgeben, dadurch aber als reduziertes Hämoglobin auch wieder alkalischer und mehr befähigt, Kohlensäure, die Hauptstoffwechselschlacke, zu binden, andererseits wird eine Oxydierung des Blutes in der Lunge das Hämoglobin sauer machen und die Austreibung von Kohlensäure unterstützen. So beteiligt sich das Hämoglobin auch an der Aufrechterhaltung der Reaktion des Blutes.

Michaelis und *Airila*¹⁾ bestimmten die Geschwindigkeit der Wanderung von Hämoglobin im elektrischen Feld bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen. Zwischen H^+ -Ionenkonzentrationen $H^+ = 10^{-5}$ und 10^{-9} entspricht die Kurve der für einen Ampholyten von $k_a = 10^{-7.8}$ und $k_b = 10^{-8.3}$ theoretisch berechneten.

c) Casein.

Casein gehört zu den Phosphoglobulinen; diese geben bei der Pepsinverdauung einen phosphorhaltigen Komplex, der bei weiterer Verdauung wieder gelöst wird und sich vom Nuclein der Nucleoproteide durch seine Spaltungsprodukte weitgehend unterscheidet.

185. Vorkommen in der Milch. (Vgl. III. Aufl. Kap. 133.)

Kolloid-
chemische-
biologische
Bedeutung.

Casein ist der wichtigste Eiweißkörper der Milch. Neben seiner Hauptbedeutung als stickstoffhaltiges Nahrungsmittel hat es noch Bedeutung für die Eigenschaften der Milch, es hält nämlich die Fettröpfchen in feiner Emulsion und verhindert deren Vereinigung zu größeren Klümpchen; weiterhin hält es als Schutzkolloid die Calciumphosphate der Milch in kolloider Lösung wahrscheinlich, indem es mit ihnen eine kolloide Verbindung eingeht.

In dieser Verbindung ist das Casein in der Milch größtenteils in Form von Submikronen vorhanden. Sie treten sehr zahlreich auf, in Kuhmilch z. B. 3 bis 6 Milliarden pro cmm. Ihre Lineardimension ist nach *Wiegner*² ca. $150 \mu\mu$ unter Voraussetzung der Würfelgestalt und voller Raumerfüllung. Die Teilchen sind also ziemlich groß, sie werden daher von Tonzellen zurückgehalten; durch Filtrieren läßt sich also Milch von Casein befreien.

Genauere Untersuchungen von *Wiegner* haben ergeben, daß sich die Kuhmilch durch auffallende Konstanz der Submikronenzahl auszeichnet. Bedeutend kleiner als in der Kuhmilch sind die Submikronen in der Frauenmilch, beide Milcharten lassen sich daher im Ultramikroskop leicht unterscheiden. *Wiegner* kam auch zu dem Resultat, daß die Menge der Milchbestandteile um so größeren Schwankungen unterliegt, je größer ihre Zerteilung ist.

Wenn Casein in seiner Verbindung mit Alkali auch selbst ein gutes Schutzkolloid gegenüber Kochsalz ist, so ist es doch Säuren gegenüber wenig stabil, da das Casein als schwache Säure durch stärkere Säuren in unlöslicher Form

¹ Biochem. Zeitschr. 118, 144 (1921).

² Koll.-Zeitschr. 8, 227 (1911); Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußmittel 27, 425 (1914).

ausgeschieden wird. Will man die Säurefällung des Caseins hintanhaltend, so muß als Schutzkolloid ein säurebeständiges Hydrosol hinzugefügt werden, z. B. Gelatine, Albumin u. dgl. (*Jerome Alexander*¹). Nach ihm beruht auch der wesentliche Unterschied im verschiedenen Verhalten von Kuh- und Frauenmilch in dem verschiedenen Casein- und Albumingehalt, so daß in beiden Arten verschiedene Casein-Albumin-Komplexe vorhanden sind.

186. Eigenschaften. (Vgl. III. Aufl. Kap. 134.)

Das Casein kann aus der Milch durch Säurefällung gewonnen werden. Es ist in Wasser sowie in den Lösungen der gewöhnlichen Neutralsalze unlöslich, in Fluornatrium ist es löslich.

Das Casein hat saure Eigenschaften, vertreibt Kohlensäure aus Carbonaten und löst sich leicht in Alkalien. Sein Verhalten zu Säuren und Basen wurde oben besprochen (vgl. Kap. 179). Physikalische Eigenschaften.

Das Casein löst sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber z. B. in 5proz. NaCl-Lösungen, aber nur in der Wärme, und in Alkalien. Die wässrigen Lösungen der Verbindungen von Alkalien und von Ammoniak mit Casein sind klar, sie trüben sich nicht beim Erwärmen; Lithiumcaseinat, Mg- und die Erdalkalicaseinate werden beim Erhitzen ihrer Lösungen zwischen 35° und 45° trüb, beim Abkühlen hellen sie sich wieder auf. Erdalkalicaseinate sind auch in der Kälte opalescent (*W. A. Osborne*²). Alkalihydroxyde lösen entsprechend bei höherer Temperatur mehr, Erdalkalihydroxyde weniger Casein als bei Temperaturen unter 36° (*Robertson*). Erdalkalicaseinate werden durch kleine Konzentrationen von Erdalkalichloriden gefällt, Alkalicaseinate nicht (*Robertson*). Erdalkalien vermögen bis auf Strontium weniger Casein zu lösen als Alkalien.

Eine eigenartige Gerinnung calciumhaltiger Caseinlösungen wird hervorgerufen durch Lab, das Enzym des Kälbermagens. Diese Gerinnung findet ausgedehnte Anwendung bei der Käsebereitung. Calciumfreie Caseinlösungen werden hingegen durch Lab nicht gefällt, wohl aber tritt eine Veränderung des Caseins ein, die sich darin dokumentiert, daß nachträglicher Zusatz von Calciumsalzen sofortige Fällung herbeigeführt. Labgerinnung.

Casein besitzt eine hohe Schutzwirkung gegenüber der Goldlösung Au_F , die Goldzahl beträgt 0,01 bis 0,02. Gegenüber sauren Goldlösungen Au_{FS} , Au_{Do} u. a. äußert das Casein zunächst fällende Wirkungen unter Farbumschlag. Von dieser Eigenschaft hat *Zsigmondy*³ Gebrauch gemacht, um einen reversiblen Farbumschlag des kolloiden Goldes zu demonstrieren und einen, wenn auch nicht sehr empfindlichen kolloidchemischen Indicator herzustellen. Bei bestimmten Mengenverhältnissen von Gold und Casein bewirken kleine Mengen von Säure gerade so wie bei Kongorot einen Farbumschlag in Blau, der durch Zusatz von Ammoniak wieder rückgängig gemacht werden kann. Diese Farbenänderung ist eine sowohl physikalisch als auch chemisch interessante Tatsache; da die Zusammensetzung des Edelmetalls dabei keine Schutzwirkung. Caseingold als Indicator,

¹ Journ. of the Americ. Med. Assoc. 55, 1196 (1910).

² Journ. of Biol. Chem. 5, 147 (1908); Journ. of Physic. Chem. 14, 377 (1910).

³ Göttinger Nachrichten 1916.

Veränderung erleidet und der Farbumschlag nur auf Aggregation der Goldteilchen beruht, so ist dieses Beispiel der Imitation einer chemischen Reaktion insofern von Interesse, als hier wohl das erste Modell eines Indicators auf Wasserstoff- oder Hydroxylionen vorliegt, dessen Farbenänderung sicher nicht auf Konstitutionsänderungen des Moleküls oder auf Dissoziation des färbenden Bestandteiles zurückzuführen ist.

Zur Ausführung des Versuches, der sich auch zum Vorlesungsversuch eignet, arbeitet man nach *Zsigmondy* am besten wie folgt:

10 ccm Au_F werden mit 0,1 bis 0,25 ccm einer 0,01proz. Caseinlösung gemischt und mit 0,3 bis 0,6 ccm einer zehntelnormalen Salzsäure versetzt, worauf Violett- oder Blaufärbung eintritt. Hinzufügen einiger Tropfen Ammoniak erzeugt wieder Rotfärbung. Der reversible Farbumschlag erinnert an den von Kongorot oder Benzopurpurin mit Säuren und Alkalien und ist zuweilen ganz überraschend schön.

Da Casein- und Goldlösung nicht immer die gleiche Beschaffenheit haben, empfiehlt es sich, die Verhältnisse zur Erzielung eines guten Farbumschlages in einigen Vorversuchen auszuprobieren. Die Salzsäure bewirkt Verringerung der Teilchenzahl auf $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{100}$ und entsprechend das Auftreten von im Ultramikroskop sehr hellen gelben Sekundärteilchen, in welchen eine große Zahl von Primärteilchen enthalten sind. Durch Ammoniakzusatz werden diese Aggregate wieder in kleine Sekundärteilchen und Primärteilchen gespalten, was mit einer Farbenänderung blau—rot verknüpft ist. Es ist anzunehmen, daß eine Auflockerung der Aggregate durch Ammoniak entsprechend einer Art Quellung der Sekundärteilchen bereits eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach dem blauen Ende des Spektrums und damit eine Farbenänderung gegen Purpurrot bewirkt.

Das vom Gold aufgenommene Casein verhindert bei richtig gewählten Versuchsbedingungen einen irreversiblen Zusammentritt der Goldteilchen, so daß durch Ammoniak ein Zerfall der blaufärbenden Sekundärteilchen in Primärteilchen herbeigeführt werden kann.

Die Bedingungen, unter denen es zu einer Koagulation des kolloiden Goldes mit Eiweißkörpern kommt bzw. zu einem optisch wahrnehmbaren Farbumschlag des Goldhydrosols, wurden von *Zsigmondy* und *Joel*¹ ausführlich untersucht. *Uhlenbruck*² hat diese Methoden für biologische Zwecke weiter ausgearbeitet und zwar zur Feststellung des Eiweißgehaltes eiweißarmer Körperflüssigkeiten, indem nach Versetzen der eiweiß- und goldsolhaltigen Flüssigkeit mit Sulfosalicylsäure ein Farbumschlag auftritt, der titriert werden kann; ebenso konnte er den fermentativen Abbau von Eiweißkörpern durch Pepsin oder menschlichen Magensaft durch Beobachtung der Farbenänderung eines zugesetzten Goldsols quantitativ verfolgen.

¹ Zeitschr. f. physikal. Chemie **113**, 299 (1924).

² Zeitschr. f. d. ges. exp. Med. **51**, 700 (1926).

Namenregister.

- Abderhalden*: Chemische Struktur der Eiweißkörper 202, 204.
 — und *Komm*: Chemische Struktur der Eiweißkörper 203.
 — und *Rona*: Chemische Charakterisierung von Eiweißkörpern 204.
 — und *Wells*: Molekulargewicht von Eiweißkörpern 211.
 — s. *Fischer*.
Abegg: Kolloide Oxyde 63.
 — Photohaloide 159.
Adair: Mizellargewicht von Eiweißkörpern 213ff.
Adolf, M.: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 219, 221.
Airila s. *Michaelis*.
Alexander, Jérôme: Colloid Chemistry 167.
 — — Farbstoffe 163.
 — — Kasein als Schutzmittel 237.
Amberger, C., s. *Paal* 3, 32, 45, 47.
Ambromm: Farbe des kolloiden Goldes, Goldgelatinepräparate 21.
 — Krystallisation des koll. Silbers 42.
 — Jodfärbung des Kiesel säuregels 87.
 — Pleochroismus gefärbter Fasern 194, 197.
 — Anwendung des Polarisationsmikroskops in der Kolloidforschung 198.
Anderson, J.: Dampfdruckisotherme des Kiesel säuregels 79.
Appleyard: Adsorptionsisotherme, Aufnahme von Farbstoffen 195.
Arnd und Hafner: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.
 — — — Spezifische Refraktion von Eiweißkörpern 209.
Atkin und Douglas: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 219.

Bachmann: Wolframhydrosol 50.
 — Ultramikroskopie der Gallertbildung 72.
 — Strukturen von Kiesel säuregallerten im Ultramikroskop 75.

Bachmann: Hohlraumvolumen der Kiesel säuregele 77f.
 — Adsorption des Elektrolyts durch Kolloidummembranen 136.
 — Berlinerblau 163.
 — Seifen 167.
 — s. *Zsigmondy* 71, 172, 176.
 — Dampfdruckkonzentrationsdiagramme des Alkogels der Gelatine 231.
Bahr: Metathoroxyd 127.
Bain, Mc.: Seifenuntersuchungen 167ff.
 — — Die Dreistoffsysteme Seife-Wasser-Salz 170.
 — — Hydrolysenprodukte 172.
 — — Gelbildung bei Seifen 176.
 — — und *Laing*: Oleatgallerten 177.
 — — Hydratation von Seifenlösungen 214.
Barcroft und Hill: Molekulargewicht von Eiweißkörpern 215.
 — Oxyhämoglobin 235. *
Barus: Kolloides Silber 40.
Baumann: Zinnsäure, Peptisation 114, 115.
 — Peptisation des Cassiusschen Purpurs 123.
Baur 159.
Baurmann und Thiessen: Struktur im Glaskörper des Auges 177.
Bayliss: Farbstoffe 181, 183, 187, 192.
Beans: Feinteilige Hydrosol durch Zerstäubung 6, 9, 10.
Bechhold: Fällung der Farbstoffe 188.
 — Ultrafiltration von Hämoglobinlösungen 234.
Becker: Röntgenanalyse von Seifengelen 173.
Beger, E.: Farbstoffe, Leitfähigkeit, osmotischer Druck 184, 187.
Behre, P.: Zirkoniumoxyd, Schutzzahl 125.
van Bemmelen: Kiesel säuregel, Umschlag 69f.
 — — Entwässerung 76.
 — — Einfluß der Alterung und des Glühens auf die Hysteresis 83f.

- van Bemmelen*: Wassergehalt der Zinn-säuremodifikationen 100.
 — Eisenoxydgel (129) 140.
 — Hydrargillit 142.
 — Manganhydroxydsol 150—153.
 — Kieselsäuregele 231.
Benedicks: Mechanismus der Metallzerstäubung 6.
Berger, W., s. *Doerr, R.*
Berggren s. *Cohn*.
Bertheim s. *Rosenheim*.
Berzelius: Zusammensetzung des Cassius-schen Purpurs 121, 122.
 — Verglimmen getrockneter Hydrogele 124.
 — Kolloides Arsensulfid 151, 152.
Besseyere, G.: Cassiusscher Purpur 120.
Billitzer: Elektrische Ladung der Kolloidteilchen 7.
Biltz, M.: Kolloide Oxyde (Monographie) 63.
 — — Leitfähigkeit der Eisenoxydsol 137.
 — — Wanderungsgeschwindigkeit 138.
Biltz, W.: Gegenseitige Fällung 2.
 — — Metallkolloide 3.
 — — Fällung des Goldes durch entgegengesetzt geladene Kolloide 13.
 — — Adsorption des kolloiden Goldes 26.
 — — Kolloide Titansäure 124.
 — — Kolloides Zirkoniumoxyd (s. *Behre*) 125.
 — — Kolloides Thoriumoxyd 126.
 — — Eisenoxydhydrosol 133.
 — — Adsorption von arseniger Säure an Eisenoxydsol 140.
 — — Wolfram- und Molybdänblau 145.
 — — Kolloides Vanadinpentoxyd 146, 147.
 — — Kolloider Charakter der Farbstoffe 180, 181.
 — — Molekulargewicht derselben 184.
 — — Fällung derselben 188.
 — — Aufnahme von anorganischen Kolloiden durch Farbstoffe 195.
 — — Gelatine 228, 229.
Biron: Metazinnssäure 117.
Bjerrum: Chromoxydhydrosol 143.
Blake: Darstellung kolloider Goldlösungen 17, 18.
Blasel und Matula: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 220.
Blassmann s. *Gross, R.*
Boeck s. *Spring*.
Böhm: Kolloide Titansäure, Verglimmen 124, 125.
Böhm: Metazirkonsäure, Krystalle 126.
 — Oxyd und Oxydhydrate des Eisens und Aluminiums 130, 131, 140.
 — Kolloide Sulfide 152.
Böhme s. *W. Ostwald*.
Bonnell: Peptisation des Tonerdegels 143.
Bornemann s. *Ruff* 150.
Bosse s. *Handovsky*.
Bosworth s. *van Slyke*.
Bottazzi und Scalizzi: Quellung von Äpfeln 233.
Böttger, W.: Wolframglühfäden sind Einkrystalle 50.
Bowden s. *Mc. Bain*. 170
Bracewell: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 220.
Bradford: Krystallisation von Gelatine 233.
Bredig: Anorganische Fermente 2.
 — Metallzerstäubung im elektrischen Lichtbogen 6, 9.
 — Herstellung von kolloidem Platin durch Zerstäubung im Lichtbogen 32.
 — Katalyse 33, 34.
 — Zerstäubung von Silber 34.
 — Kolloides Silber 36.
Brewster, D.: Brechungsexponent von Kieselsäuregasgemischen 74.
Brown: Brownsche Bewegung 2.
 — Quellung von Gerste 233.
Bruhns, W.: Krystallisation der Kieselsäure 67.
Bruni und Pappadà: Gefrierpunktserniedrigung der Kieselsäure 66.
 — — — Molybdänsäure 145.
Buchner: Kolloide Bariumsalze 165.
Buchtala: Chemische Charakterisierung von Eiweißkörpern 204.
Bugarszky und Liebermann: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 218.
Buisson: Metallische Natur des kolloiden Goldes 18.
Bütschli: Wabenbau der Kieselsäuregele 73.
 — Gelveränderung durch Glühen 85.
 — Gelstruktur (Gelatine) 231.
Buxton: Diffusionsversuche 182.
 — s. *Teague* 188.
Cameron s. *Kossel*.
Cassius: Cassiusscher Purpur und Synthese 2.
 — Goldpurpur 3, 10, 11, 19, 120ff.
Chiari: Quellung von Gelatine 229, 233.
Christiansen, J. A., s. *Sörensen*.
Chrutschoff: Krystallisation der Kieselsäure 67.

- Classen*: Anal. Chemie 164.
Cleve: Metathoroxyd 127.
Coehn: Elektrische Ladung der kolloiden Goldteilchen 9.
 — Ladung des kolloiden Eisenoxys 134.
Cohn und Berggren: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 219.
Conant: Methämoglobin 235.
Cotton: Eisenoxyskristalle im gealterten Sol 131.
 — Erklärung der Doppelbrechung in Eisenoxysdihydrosolen 139, 147.
v. Cramm s. *Tierfelder*.
Credé: Technisches kolloides Silber (Argentum Credé) 43.
- Dakin*: Chemische Struktur von Eiweißkörpern 202, 212.
 — und *Dale*: Racemisierung von Eiweißkörpern 210.
 — und *Dudley*: Racemisierung von Eiweißkörpern 210.
 — — Keto-Enolumwandlung von Eiweißkörpern 216.
 — s. *Kossel*.
Dale s. *Dakin*.
Darke s. *Mc. Bain*.
Davidsohn s. *Rosenheim*.
Debus, H.: Kolloider Schwefel 53.
Debye: Debye-Scherrersche Methode, Anwendung 3, 19, 125.
 — und *Scherrer*: Raumbgitter und Größe der Goldteilchen 19, 125.
 — — Röntgenstrahlenanalyse 125.
 — und *E. Hückel*: Elektrolyttheorie 187.
Desch s. *Hantzsch*.
Dhéré: Isoelektrische Eiweißkörper 208.
 — Lichtadsorption von Eiweißkörpern 209.
Disselhorst: Optische Erscheinungen an V_2O_5 149.
Ditte: Silberpurpur 124.
 — Kolloides Vanadinpentoxys 149.
Doerimckel: Darstellung kolloider Goldlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd 17.
Doerr, R., und W. Berger: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.
Donau: Herstellung von Goldlösungen mit Kohlenoxyd 17, 24.
Donnan: Polemik mit *Loeb* über Formelauslegung 222.
 — und *Harris*: Farbstoffe 187.
Douglas s. *Atkin*.
Duclaux: Eisenoxysol 115.
 — Wirkung peptisierender Elektrolyte 132.
 — Reaktionen des kolloiden Eisens 135.
- Duclaux*: Ultrafiltration eines Eisenoxysdihydrosols 136, 137.
 — Osmotischer Druck 138.
 — Wertigkeitsregel 152.
 — Ferrocyanokupferniederschlag 164.
Dudley s. Dakin.
Düllberg: Kolloides Vanadinpentoxys 149.
 — Leitfähigkeit von Eisenoxysol 137.
Dumanski: Molybdänblau 146.
- Eastlack* s. *Beans* 6, 9, 10.
Ebler und Fellner: Kieselsäurehydrosol 64, 66, 67.
 — — fraktionierte Adsorption mit Kieselsäuregel 86.
v. Ebner: Eiweißkristalle 206.
Eder: Photohaloide 159.
 — Adsorption von Farbstoffen 191.
Edlbacher: Chemische Struktur der Eiweißkörper 203.
Eggert und Reitstötter: Gelatinequellung 228.
 — — Mizellargewicht der Gelatine 230.
Ehrbacher s. *Willstätter*.
Ehrenhaft: Farbe des kolloiden Goldes 20.
Eitel s. *Lorenz* 159, 160.
Engel: Metazinnsäure 117.
Engelmann: Seifen 167.
 — Elektrische Aufladung von Schmutzteilchen durch Seifenmizellen 175.
Engeroff, F., s. Gutbier.
Ephraim: Kolloides Vanadinpentoxys 149.
- Fahræus* s. *Svedberg*.
Fajans: Ag I 158.
Faraday: Metallzerteilungen 5.
 — Reine Goldhydrosole 10, 11, 15.
 — Metallische Natur des kolloiden Goldes 18.
Felix: Chemische Struktur der Eiweißkörper 203.
Fellner, M., s. Ebler 64, 66, 67.
Ferry: Krystallisation von Eiweißkörpern 208.
Fichter und Sahlbom: Capillarer Anstieg in Papierstreifen 198.
Field, A. M.: Isoelektrische Eiweißkörper 208.
Figuier: Elementare Natur des kolloiden Goldes 18.
Fischer, E.: Chemische Struktur der Eiweißkörper 202, 211.
 — und *Abderhalden*: Proteolytische Fermente 210.

- Fischer, H. W.*: Negativ geladenes Eisenoxydhydrosol 134.
 — — — Reaktionen des Eisenoxyds 135.
 — — — Chromoxydhydrosol 143.
 — — — Kolloide Oxyde 150.
 — *M. H.*: Quellung von Augäpfeln 233.
 — — — Seifeneigenschaften 168.
 — — — und *G. Moore*: Quellung von Fibrin 233.
Flecker s. Pauli.
Folin und Looney: Chemische Analyse von Eiweißkörpern 212.
Foreman: Chemische Analyse von Eiweißkörpern 211, 212.
Fox: Dichroismus 197.
Frank: Gelatine 228.
Franz: Stellung der Metazinnsäure in der Reihe der Mecklenburgschen Säuren 104.
 — Metazinnsäure 115—117.
 — Quellung von Gelatine 229.
 — Modifikationen der Zinnsäure 102.
Fremery: Zinnsäuremodifikationen 106.
Freundlich s. Posnjak.
 — und *Scholz*: Kolloider Schwefel 52, 57.
 — Schwefelsole aus alkoholischer Lösung 59.
 — Doppelbrechung des kolloiden Vanadin-pentoxyds 147, 149.
 — Fortschritte in der Kolloidchemie 148.
 — Capillarchemie 152.
 — Adsorptionsisotherme 195, 196.
Frey s. Ambrohn. 198.
 — *s. Kohlschütter* 127.
Fricke: Tonerdekrystallisation 141.
Friedel: Hohlräume in Zeolithen 95.
Frisch, Pauli und Valko: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 220, 223.
Friedemann: Fällung der Farbstoffe 188.
Fuld, E.: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.
Fürth: Metallzerteilungen 5.

Galecki: Reaktionen des kolloiden Goldes
 Katalytische Wirkung 23.
 — Kolloidchemie der Acetatmethode 144.
Gann: Umschlagzahlen organischer Verbindungen 29.
 — Aluminiumhydroxydsole, Koagulation 227.
Gans und Happel: Farbe des kolloiden Goldes 20.
Gansser s. Hüfner.
v. Geogievics: Aufnahme von Benzidinfarbstoffen an Fasern 195.
Gerum, J., s. Paul 46, 47.

Gessner: V_2O_5 149.
Gilles, St.: Kolloides Eisenoxyd 133.
Glixelli: Elektrische Ladung der Zinnsäure 113.
Gmelin-Kraut: Handbuch 117.
Goldschmidt und Weissmann: Seifen 166.
 — *S., s. Sörensen.*
Goppelsroeder: Capillaranalyse 198.
Graham: Begriff kolloide Lösung 10.
 — Oxyde, Modifikationen 63.
 — Kieselsäure 64.
 — Alkogel der Kieselsäure 70.
 — Darstellung von Zinnsäurehydrosol 98.
 — Hydrosol der Titansäure 124.
 — Analogie zwischen Peptonbildung und Peptisation 128.
 — Eisenoxydhydrosol 129, 133f., 140.
 — Hydrosol der Tonerde 142.
 — Hydrosol des Chromoxyds 143.
 — Kolloide Wolfram- und Molybdänsäure 144, 145—150.
 — Kolloides Ferrocyankupfer 164.
 — Kolloide Ferrocyanide 160—165.
 — Gelatine 229.
Grimaux: Kieselsäure 64.
 — Eisenoxydsol 140.
 — Oxydsole mit organischen Schutzkolloiden 150.
Grosschuff s. Mylius 67.
Gross, R., und N. Blassmann: Wolframglühlampen 50.
Groth: Kieselsäurehydrate 91.
Grüber: Serumweiß 192.
Gürber: Krystallisation von Eiweißkörpern 207.
Guest s. Osborne.
Guntz 159.
Gürtler 125.
Gutbier: Herstellung von Goldlösungen mit Hydracin 17.
 — Kolloides Platin 32.
 — Schutzkolloide 47.
 — Lehrbuch der qualitativen Analyse 161.
 — und *Engeroff*: Kolloides Selen 61.
Gyemant: Bildung von Kieselsäuresolen 90.

Haake, B.: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.
Haber 130.
 — Kolloide Tonerde 140.
 — Hydrate im Tonerdegel 141.
 — Krystallisierte Sole 152.
Haberle: Kolloides Arsensulfid 153.
Hapner s. Arnd.

- Hafner*: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.
- Hahn und Biltz, M.*: Gel des Eisenoxys 140.
- Hahne* 167.
- Halle*: Darstellung kolloider Goldlösungen 17.
- Haller* 197.
- Hammarsten*: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.
- Handovsky*: Protoplasma 205.
- *Seren kranker Tiere* 207.
- *Refraktion und Viscosität gesunder und kranker Bluteiweißkörper* 209.
- „*Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner*“ 222.
- *Hitzegerinnung von Eiweißkörpern* 224.
- *Biologie der Eiweißfällung* 227.
- und *Bosse*: *Viscosität und Refraktion von Eiweißkörpern* 209.
- *s. Pauli*.
- Hantzsch und Desch*: *Chlorionen im kolloiden Eisenoxyd* 135.
- *Indicatorreaktionen* 183.
- Happel s. Gans*: *Farbe des kolloiden Goldes* 20.
- Hardy*: *Fällungsregel* 135f., 152.
- *Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper* 218.
- Harris*: *Farbstoffe* 187.
- *Hitzegerinnung von Eiweißkörpern* 224.
- Heinz, E.*: *Reaktionen der a- und b-Zinnsäure* 101.
- *Einfluß der Teilchenabstände auf die Peptisierbarkeit der Zinnsäuregele* 105.
- *Hydrosole der Zinnsäure* 113—116.
- Hekma*: *Kolloides Vanadinpentoxyd* 149.
- Hempel, J., s. Sörensen*.
- Henri, V.*: *Medizinische Anwendung des kolloiden Silbers* 49.
- Herz s. Fischer*.
- Herzog*: *Krystalline Teilchen in Fasersubstanzen* 194.
- Heumann s. Voigt*: *Silberhydrosole abgestufter Teilchengröße mit Hilfe von Silberkeimen* 35.
- Heyer* 65ff., 159.
- Hiege*: *Entstehung feinteiliger Hydrosole* 14; *s. auch Lorenz* 159.
- Hill s. Barcroft*.
- Hintze*: *Stöchiometrische Zeolithe* 96.
- Hitchcock*: *Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper* 218, 220, 223.
- Hittorf*: *Elektrische Überführung* 113.
- Höber und Kemper*: *Ultramikroskopische Teilchen in Farbstofflösungen* 180.
- Höber*, *Diffusionsversuche* 182.
- Hofmeister, F.*: *Chemische Struktur der Eiweißkörper* 202, 217.
- — *Fraktionierung von Eiweißkörpern* 206.
- — *Krystallisation von Eiweißkörpern* 207.
- — *Neutralsalzwirkung auf Eiweißkörper* 225.
- — *Ionenreihen* 226.
- — *Quellung von Gelatine* 230ff.
- — *s. Umber*.
- Holmes und Anderson*: *Verbesserung der Adsorptionsfähigkeit der Kieselsäuregele* 89.
- Hoppe-Seyler*: *Fraktionierung von Eiweißkörpern* 206.
- — *Krystallisation von Eiweißkörpern* 208.
- Hopkins*: *Chemische Struktur der Eiweißkörper* 202.
- *F. G.*: *Krystallisation von Eiweißkörpern* 207.
- und *Savory*: *Molekulargewicht von Eiweißkörpern* 211.
- Howe, P. E.*: *Fraktionierung von Eiweißkörpern* 206.
- Höyrup s. Sörensen*.
- Huber*: *Röntgenographische Untersuchung des Cassiuschen Purpurs* 123.
- v. Hübl*: *Farbstoffe, Adsorption* 191.
- Hückel, E.*: *Theorie des Wachstums von Goldkeimen* 14.
- — *Elektrolyththeorie (S. Debye)* 187, 188.
- — *Die Theorien der Adsorption (Monographie)* 196.
- *W.*: *Katalytische Wirkungen der Platinmetallkolloide* 3, 47.
- — *Skitasche Kolloidlösungen* 49.
- Hüfner und Gansser*: *Osmotischer Druck von Hämoglobin* 215.
- Ikeda s. Bredig* 32.
- Joel, E.*: *Schutzwirkung* 27.
- — *Anwendungen des kolloiden Goldes in der Medizin* 29, 30, 31.
- — *Kongorot* 187.
- — *s. Szigmondy*.
- Johns s. Jones* 211.
- De Jong s. Kruyt*.
- Jones und Johns*: *Molekulargewicht von Lactalbumin* 211.

- Jordis, E.*: Schwierigkeit, reine Kieselsäure darzustellen 65.
 — — Hydrate der Kieselsäure 72.
- Karrer*: Micellarbegriff 211.
- Kauder, G.*: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.
- Kautzki*: Metallische Struktur des kolloiden Goldes 18.
- Kemper, F.*: Diffusionsversuche 182.
- King*: Theorien der Färberei 198.
- Kirchner*: Farbe des kolloiden Goldes 20.
 — — Farbumschlag des kolloiden Goldes 22.
 — — und *Zsigmondy*: Lippmannsche Platten 44.
- Knecht, E.*: Chemische Theorie bei der Färberei 181, 187.
- Kohlschütter*: Elektrische Ladung der Teilchen 8.
 — — Reduktion von Silberoxyd 34.
 — — Kolloides Silber 36—38.
 — — und *Frey*: Thoriumoxydsol 127, 128.
 — — und *Stock*: Krystallisation des kolloiden Silbers 43.
- Kolbe*: Dichroismus 197.
- Komm* s. *Abderhalden*.
- Koch, C.*, s. *C. Paul*.
- Kötz, A.*, und *R. Rosenbusch*: Hydrierung ungesättigter Verbindungen nach *Paal* 48.
- Kossel* und *Cameron*: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 220.
 — — und *Dakin*: Chemische Charakterisierung von Eiweißkörpern 204.
 — — und *Kutscher*: Chemische Analyse der Eiweißkörper 211.
- Krafft*: Seifenuntersuchungen 167.
 — — Dampfspannung, Messungen der — von Seifenlösungen 170.
 — — Krystallisationsgesetz 177, 178.
 — — Siedepunkterhöhung von Farbstofflösungen 180.
- Kratz*: Seifen, Ultrafiltration 167, 172.
 — — Ultramikroskopische Untersuchungen an Seifenlösungen 173.
- Kraut* s. *Willstätter* 65ff., 106.
- Krecke*: Ferrioxvdihydrosole 133.
- Kroenig, B.*, s. *Paal* 34.
- Kruess*: Metallische Natur des kolloiden Goldes 18.
- Kruyt*: Kolloides Vanadinpentoxyd 149.
 — — und *De Jong*: Lyophilie 223.
- Kuhn*: Quellung von Gelatine 233.
 — — s. *Wo. Ostwald*.
- Kunkel*: Goldrubinglas 10.
- Kühn*: Organosole 165.
- Kutscher* s. *Kossel* 211.
- Kusnitzky* s. *Fischer*.
- Küster*: Methämoglobin 235.
- Kužel*: Kolloidlampen, Wolframglühlampen 3, 50.
- Kyropulos, S.*: Röntgenogramm vom Kieselsäuregel 68.
- Laing* s. *Mc. Bain* 172.
- Lampa*: Farbe des kolloiden Goldes 20.
- Landsteiner* s. *Pauli*.
- Lange*: „Goldsolreaktion“ 29.
- Langmuir*: Ausbreitung von Ölen und Fetten auf Flüssigkeitsoberflächen 167.
 — — Hydrophilie der Doppelbindung 168.
 — — Adsorptionsgesetz, Anwendung 222.
- Lageur* und *Sackur*: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 218.
- Lea, Carey*: Photohaloide 2.
 — — „Kolloides Silber und die Photohaloide“ 3, 29.
 — — Modifikation A 39.
 — — Modifikation C 41.
 — — Krystallisation des kolloiden Silbers 42, (159).
- Leeten*: Seifenuntersuchungen 167.
 — — Ladung der kolloiden Partikeln in Seifenlösungen 170.
 — — Seifen, Ultrafiltration 172.
- Leonhardt* s. *Disselhorst*.
- Lepez* und *Storch*: Eisenhaltige Metazimmsäure 124.
- Levene*: Chemische Struktur der Eiweißkörper 202, 217.
- Libavius*: Goldrubinglas 10.
- Liebermann* s. *Bugarszky*.
- Liesegang*: Achatbildung 95.
- Lindemann* 138.
- Linder* s. *Pictou* 151, 153, 180.
- Lippmann*: Bromsilber-Gelatineplatten 44.
- List*: Eiweißkrystalle 205.
- Littmann* s. *Wintgen* 113, 114.
- Lloyd, Jordan*: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 220.
 — — Quellung von Gelatine 233.
 — — und *Mayer*: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 221.
- Lobinger* s. *Willstätter* 65ff.
- Loeb, J.*: Isoelektrische Eiweißkörper 208.
 — — „Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen“ 218.
 — — Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 218, 221—223.

- Loeb, I.*: Quellung von Gelatine 233.
Looney s. Folin.
Lorenz, R.: Pyrossole, Photochloride als Adsorptionsverbindungen 2.
 — — Hydrolyse von Zinnchlorid 99.
 — — Modifikation der Zinnsäure 100.
 — — und *Eitel*: „Monographie“ 159, 160.
Losev s. Freundlich 195, 196.
Lottermoser: Kolloides Platin 32.
 — Wolframglühlampen 50.
 — „Kolloide Oxyde“ in *Abeggs* Handbuch 63.
 — Silberpurpur 124.
 — Leitfähigkeit der Eisenoxydsole 136, 137.
 — Ferriäthylat 140.
 — Wolframsäure 145.
 — Kolloide Sulfidlösungen 155.
 — Kolloides Halogensilber 156.
 — Kolloides Bromsilber 158.
 — Titration von KI mit AgNO_3 158.
 — und *E. Meyer*: Technisches kolloides Silber 43.
Löwenthal s. Wintgen 143, 228.
Lubarsch: Eiweißkristalle 206.
Lüdeking: Gelatine 228.
 — *s. Wiedemann.*
Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie 2, 159.
 — — Übersetzung von *C. Leas* kolloides Silber und die Photohaloide 39.
 — — Farbstoffe als Schutzstoffe 191.
 — — Keimzahl und Farbe von Silbergelatinesol 44.
Lussac, G.: Cassiuscher Purpur 121.
Luther 159.
Maffia s. Lottermoser 137.
Magasanik: Kolloides Vanadinpentoxyd 149.
Magnus 160.
Majorana: Magnetooptische Untersuchungen 138, 147.
Malfitano: Membranfilteruntersuchungen 136.
Manabe und Matula: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 220, 222.
Mannich, C.: Hydrierung ungesättigter Verbindungen nach *Paal* 48.
Marchetti: Molybdänblau 145.
Marcus: Medizinische Anwendung des Kieselsäuregels 90.
Matula s. Pauli 137, 138.
 — *s. Blasel.*
 — *s. Manabe.*
Maxwell Garnett: Farbe des kolloiden Goldes 20.
Maves s. Lloyd, J.
Mecklenburg: Aktive Kohle 89.
 — Theorie der Zinnsäuremodifikationen 102.
 — Affine Adsorptionsisothermen der Zinnsäuren 103.
 — Theorie der Zinnsäuremodifikationen im Gegensatz zu *Willstätter* 108.
 — Peptisation der Zinnsäure 116, 117.
Meier, J.: Kolloides Selen 61.
Meier, R.: Farbstoffe 184—186.
 — — Methämoglobin 235.
Menner s. Schwarz 69.
Merck: Kolloides Eisenoxyd 133.
Meszner: Alkali-Cupri-Ferrocyanide 164.
Meyer, K. H.: Lösung von Farbstoffen in Fasern 193.
 — — — Beweis für die chemische Theorie der Wollfärbung 195.
Meyer, v.: Fällungsversuche am techn. koll. Silber 43.
 — — Kolloides Halogensilber 156.
Meyer, W. A. s. Skila 46.
Michaelis: Ultramikroskopische Teilchen in Farbstofflösungen 180, 182.
 — Isoelektrischer Punkt von Gelatine 233.
 — und *Airila*: Elektrische Dissoziation von Hämoglobin 236.
Mie: Theorie der Färbungen 20ff.
Mond, L., Ramsay, W. und Shields, J.: Palladiummohr 46.
Moore, G. s. Fischer, M. H.
Moravski, Th. s. Stingl, J.
Mouton s. Cotton: 131, 139, 147.
Mügge und Tschermak: Hydrate der Kieselsäure 72.
Müller, A.: Thoriumoxydsol 126, 127.
 — — Kolloides Wolframoxyd 144.
 — — Vanadinpentoxyd 149, 150.
 — — Kobaltoxydsol 150.
Müller, E.: Berlinerblauhydrosol 163.
Müller von Berneck s. Bredig 32.
Müller v. Blumencron: Seifeneigenschaften 168.
 — — — Hydrolysenprodukte der Seifen 172.
Musculus: Modifikationen der Zinnsäure 102.
Mylius, J. und Groschuff, E.: Umwandlung der Kieselsäure 67,

- Nägeli*: Wasserbindung in Gelen 71.
 — Erklärung des optischen Verhaltens der Kolloide 139.
 — Micellartheorie 194.
Naumoff: Reaktionen bei Herstellung von Formgold 12.
Neisser: Fällen der Farbstoffe 188.
Nencki, M.: Chemische Analyse der Eiweißkörper 201.
Neri: Goldrubinglas 10.
Neuberg: Kolloides Bariumsulfat 165.
Neumann s. Neuberg 165.
Nichols: Mizellargewicht von Eiweißkörpern 216.
Niclassen s. Böhm 130, 152.
Nordlund: Quecksilbersole 51.
- Ober s. Whitney* 151, 153.
Odén, Sven: Kolloides Selen 61.
 — — — Silber 40.
 — — — Schwefel 53—56, 58.
 — — — Größe der Schwefelteilchen 115.
Oldenberg, L.: Kolloides Palladium 46.
 — — Hydrierung ungesättigter Verbindungen nach *Paal* 48.
Orbig s. Schaller.
Osborne: Chemische Struktur der Eiweißkörper 202, 204, 212.
 — Krystallisation von Eiweißkörpern 207, 208.
 — Löslichkeit des Caseins 237.
Ostermann: Kolloides Vanadinpentoxyd 146, 148.
Ostwald, W.: Theorie der Kapillaranalyse 137, 192, 198.
Ostwald, W.: Adsorption des kolloiden Eisenoxys 137.
 — — Indicatoren 183.
 — — Capillarität 198.
 — — Quellung von Gelatine 232.
 — —, *Kuhn* und *Böhme*: Quellung von Gelatine 233.
Overbeck, W.: Löslichkeit von Farbstoffen 186.
 — — Leitfähigkeit von Farbstoffen 187.
- Paal, C.*: Metallkolloide 3.
 — — Darstellung kolloider Goldlösungen mit Schutzkolloid 17, 31.
 — — Kolloides Platin, Osmium 32.
 — — Geschützte kolloide Metalle 39.
 — — Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit Hilfe des Palladiumwasserstoffkolloids 47.
- Paal, C.*: Organosole 165.
Paal und Amberger: Katalytische Wirkung des Osmiumsols 33.
 — — — Kolloide Metalle der Platingruppe 45, 46.
 — — — Katalytische Wirkungen der Platinmetalle 47f.
 — — — *Gerum*: Palladiumwasserstoff 46.
 — — — Katalytische Wirkungen der Platinmetalle 47.
 — — — *Koch*: Kolloides Selen 61.
 — — — *Lenze*: Kupferhydrosol 49.
 — — — *Rott*: Katalytische Wirkungen der Platinmetalle 47.
 — — — *Zuhn*: Organosole von Salzen 165.
Palitzsch, S., s. Sörensen.
Pappada, N.: Elektrolytfällung der Kieselsäure 64.
 — — Wolframhydrosol s. *Bruni* 144, 145.
Patrick: Erniedrigung der Dampfspannung in Gelen 79f.
Paul und Kroening: Bakteriengifte 34.
Pauli: Elektrische Ladung der Kolloidteilchen 8, 9.
 — Metallische Natur des kolloiden Goldes 18.
 — Kolloides Silber 36.
 — und *Valko*: H-Ionenkonzentration der Kieselsäure 93f.
 — Polemik über Leitfähigkeitsmessungen der Zinnsäure 113.
 — Zusammensetzung des kolloiden Eisenoxys 133.
 — und *Matula*: Ionenkonzentration in Eisenoxydlösung 137.
 — — — Wanderungsgeschwindigkeit in Eisenoxydlösung 138.
 — Isoelektrische Eiweißkörper 208.
 — Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 218, 219, 222, 223.
 — Hitzegerinnung von Eiweißkörpern 224.
 — Quellungsgeschwindigkeit von Gelatine 230.
 — und *Landsteiner*: Ampholytnatur der Eiweißkörper 218.
 — und *Samec*: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 222.
 — und *Wagner*: Säurefällung der Eiweißkörper 227.
 — und *Wit*: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 223.
 — und *Handovsky*: Salzwirkung auf die Viskosität von Eiweißkörpern 223.
 — — — Hitzegerinnung von Eiweißkörpern 224.

Pauli und Flecker: Schwermetallsalzfällung der Eiweißkörper 226.

— *s. Frisch*.

Pelet-Jolivet: Beziehungen zwischen capilarem Anstieg einerseits und Färberei andererseits 198, 199.

Perrin: Anordnung von Molekülen in dünnen Seifenhäutchen 167.

Peskov: Chemische Reaktionen des kolloiden Goldes, Auflösungsgeschwindigkeit 23.

Pfeiffer, P.: Ätherlösliches kolloides Zinn-oxychlorid 101.

Pfenning: Farbstoffe 184.

Pick, E. P.: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.

Picton: Kolloides Arsensulfid 151, 153.

— Einfluß von Potentialdifferenzen 180.

Piper, S. H.: Röntgenanalyse der Seifengele 173.

Planck: Dispersionstheorie für isotrope Dielektrika 22.

v. Plotho, Aufnahme von Gold durch lebende Organismen (Schimmelpilze) 30.

Pockels, Farbe des kolloiden Goldes 20.

Posnjak: Röntgenstrahlenuntersuchung der Zinnsäurehydrosale 103.

— und *Freundlich*: Quellungsdruck von Gelatine und Kautschuk 230.

Posternak: Hofmeistersche Ionenreihen 226.

Prange, J. A.: Silberhydrosol 40, 41.

Pribram: Darstellung kolloider Goldlösungen 17.

Procter: Gelatine 228.

Prosch: 167.

Prost: Kolloides Cadmiumsulfid 155.

Proust: Metallische Natur des kolloiden Goldes 18.

Quincke, G.: Gelbildung 69.

Raehlmann: Ultramikroskopische Teilchen in Farbstofflösungen 180, 182.

— Gegenseitige Einwirkung von Farbstoffen 183.

Raffo, M.: Schwefelhydrosol 52, 53f.

— — und *Rossi*: Kolloider Schwefel 58.

Ramsay s. Mond: 46.

Recoura: Kolloide Bariumsalze 144, 165.

Reid: Osmotischer Druck von Eiweißkörpern 215.

Reinbold: Methämoglobin 235.

Reinboldt: Farbstoffe 183.

Reinders: Kolloides Platin 32.

— Kolloides Vanadinpentoxyd 149.

Reinitzer: 143.

Reinke: Quellungsdruck einer Alge 230.

Reitötter: Kleinste Keime 5.

— Reduktionsgeschwindigkeit von Auratlösungen 14f.

— Bildung von Goldhydrosol bei unvollständiger Reduktion 15.

— Keimmethode zur Herstellung kolloider Metallösungen 17.

— Goldlösungen mit Hydroxylamin und Hydrazinsulfat; Keimgröße 17.

— Goldzahl von Eiweißkörpern 210.

— *s. Eggert*.

Rewald s. Neuberg 165.

Reznikoff: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.

Reinboldi: Farbstoffe 183.

Richter: Kolloides Quecksilber 51.

— Cassiusscher Purpur 121.

Rinde: Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 222.

Rinne: Kieselsäuregele aus Mineralien 95.

— Optisches Verhalten der Zeolithe 95 bis 96.

Robertson: Refraktion von Eiweißkörpern 209.

— Basenbindung durch Eiweißkörper 218.

— Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 219.

— *F. B.*: Alkoholfällung von Eiweißkörpern 225.

— — — Caseinlöslichkeit 237.

Rocasolano, A. de Gregorio 3.

— — — — Oxydationsstufen des Platins 9.

— — — — Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch kolloides Platin 34.

Rodewald: 159.

— Quellungswärme von Stärke 230.

Roma s. Abderhalden.

Rosenbusch, R., s. Kötze, A.

Rosenheim: Molybdänsäure 145.

Rossi s. Raffo.

Roth, K.: Kolloide Metalle, Katalytische Wirkungen des Platins 47.

Rothmund: Zeolithe (Wasserbeweglichkeit) 96f.

Ruer: Zirkoniumoxydsol 125, 126.

— Chlorion in kolloidem Eisenoxyd 135.

Ruff: Kolloide Oxyde der Platingruppe 150.

Ruppel: Isoelektrische Eiweißkörper 208.

Sabanejeff, A.: Molekulargewicht der Kieselsäure 66.

— — Wolframhydrosol 144.

Sackur s. Laqueur.

- Salmon* s. *Mc. Bain* 170, 176.
Sahlbom s. *Fichter* 198.
Samec s. *Pauli*.
Savory s. *Hopkins*: 211.
Scalinzi s. *Bottazzi*.
Schafmeister: Elektrische Ladung der Kolloidteilchen 9.
Schaller und *Orbig*: Wolframglühlampen 50.
Scherrer s. *Debye*.
 — *Debye-Scherrersche Methode* 3.
 — *Raumgitter und Größe der Goldteilchen* 19.
 — *Bestimmung der Teilchengröße mittels Röntgenstrahlen* 31.
 — *Raumgitter größerer Silberkristalle* 40.
 — *Röntgenstrahlenuntersuchungen* s. auch *Debye* 123 (194).
Schiff: 143.
Schmauss: Orientierung der Teilchen im magnetooptischen Feld 139, 147.
Schmidt s. *Simon*.
Schneider, E. A.: Kolloides Silber 40.
 — *E. A.*: Reinigung des kolloiden Silbers 41.
 — — — *Organosole des Silbers* 41.
 — — — *Darstellung von Zinnsäurehydrosol* 98.
 — — — *Sulfidhydrosol, Ferriphosphat-hydrosol* 154, 156.
Schoenbein, C. F.: Enzymwirkung 33.
 — — — *Vergiftungserscheinungen* 33.
 — — — *Capillarität* 198.
Scholz s. *Freundlich*.
Schröder, von: Quellung von Gerste 232, 233.
Schulz: Adsorption des kolloiden Goldes 26.
 — *Goldzahl, Schutzzahl* 28.
 — *F. N.*: Krystallisation von Eiweißkörpern 205.
 — und *Zsigmondy, R.*: *Goldzahl von Eiweißkörpern* 210.
Schulze, H.: Kolloides Selen 60.
 — *Kolloides Arsensulfid* 151.
 — *Kolloides Antimonsulfid* 155.
Schwarz, R.: Kolloide Kieselsäure 65.
 — — *Hydrate der Kieselsäure* 72, 93.
 — — und *Grunewald*: *Gel der Kieselsäure* 65.
 — — und *Manner*: *Acetontrocknung der Kieselsäuregele* 69.
 — — und *Manner*: *Acetontrocknungsmethode* 69.
Schwendener s. *Nägeli*.
Schwerin, Graf: *Elektrodialyse von Eiweißkörpern* 208.
Selmi, F.: *Schwefelhydrosol* 52.
Senarmont, M. de: *Krystallisation der Kieselsäure* 66.
Shear: *Herstellung feinteiliger Metallhydrosole durch Zerstäubung* 9, 10.
Shields s. *Mond*: 46.
Siedentopf: *Farbänderung des kolloiden Goldes durch Druck* 21.
 — *Benzopurpurin im Ultramikroskop* 185.
 — und *Zsigmondy*: *Rubingläser* 74.
 — — — *Fluorescein* 182.
Simon und *Schmidt*: *Thermische Entwässerung in Eisenoxydhydrosolen* 130.
Sjöquest: *Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper* 218.
Skita: *Kolloide Metalle (Platin)* 45f.
 — *Hydrierung ungesättigter Verbindungen nach Paal* 48f.
 — und *Meyer, W. A.*: *Kolloides Platin und Palladium* 46.
Slyke, van: *Chemische Analyse von Eiweißkörpern* 212.
 — *Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper* 219, 220.
 — und *Bosworth*: *Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper* 219.
 — und *Winter*: *Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper* 219.
Smith: *Optische Drehung von Gelatine* 229.
Smoluchowski, v.: *Koagulationstheorie* 2.
Sobrero und *Selmi*: *Kolloider Schwefel* 53.
Söderbaum: *Korrespondenz über Tabaschir* 95.
Sörensen: *Krystallisation von Eiweißkörpern* 208.
 — *Osmotischer Druck von Eiweißkörpern* 213.
 — *Mizellargewicht von Eiweißkörpern* 214, 216.
 — und *Höyrup*: *Krystallisation von Eiweißkörpern* 207.
 — — — *Hempel, J., Palitzsch, S., Christiansen, J. A., Goldschmidt, S.*: *Osmotischer Druck von Eiweißkörpern* 213.
Spiro, K.: *Fraktionierung von Eiweißkörpern* 206.
 — — *Alkoholfällung von Eiweißkörpern* 225.
 — — *Neutralsalzfällung von Eiweißkörpern* 226.
 — — *Quellung von Gelatine* 232.
Spring: *Sulfidhydrosol* 154, 175.
 — *Versuch über Waschwirkung* 175.
Stanisch s. *E. Müller*.
Steinhoff, E., s. *O. Weigel*.

Stern s. Krafft: 167.
Sternberg, P.: Gelatine 228.
Steubing: Farbe des kolloiden Goldes 20.
Stevenson s. Zsigmondy 71.
 — *E. F.*: Adsorption des Farbstoffes an Bromsilberteilchen 192.
Stiegl, J., und Morawski, Th.: Kolloider Schwefel 53.
Stock, K., s. Kohlschütter 43.
Stockl, K., und Vanino: Silberhydrosol 40.
Stodel: Quecksilber 51.
Storch s. Lepez 124.
Strutz s. Krafft 167.
Stübel: Kolloides Vanadinpentoxyd 149.
Suida: Anfärbung von Silikaten 87.
Svedberg, The: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen 2.
 — — Metallerteilungen 5.
 — — Zerstäubung mit Wechselstrom 6, 38.
 — — Farbe des kolloiden Goldes 20.
 — — Kolloider Schwefel 55.
 — — Mizellargewicht von Eiweißkörpern 213.
 — — *Fähraeus und Nichols*: Mizellargewicht von Eiweißkörpern 216.
Szillard: Thoriumoxydsole 126.
 — Peptisation mit Schwermetallsalzen (Peptide) 128.
Tammann: Krystallisation 4, 125.
Taylor s. Mc.Bain 172.
Teague: Diffusionsversuche 182.
 — Fällung der Farbstoffe 188.
Thierfelder und von Cramm: Chemische Struktur der Eiweißkörper 203.
Thiessen: Kolloides Gold, spontane Keimbildung 5, 6.
 — Elektrische Ladung der Kolloidteilchen 7, 8, 9.
 — Metallische Natur des kolloiden Goldes 18.
 — „Monographie“ s. *Zsigmondy* 11, 12, 14, 16, 23, 27, 29.
 — Seifenuntersuchungen 170.
 — Seifen als Kolloide (Monographie) 174.
 — Glaskörper des Auges 177.
 — Leitfähigkeitsmessungen von Farbstoffen 187.
 — s. *Zsigmondy* 123.
Thoma: Geld der Kieselsäure in der Medizin 65.
Thomas: Solution Link 132.
Treadwell: Elektrische Ladung der Kolloidteilchen 8.
 — Lehrbuch 117.

Traensegaard: Chemische Struktur der Eiweißkörper 203.
Trunkel: Drehung von Gelatine 229.
Tschermak, G.: Hydrate der Kieselsäure 72.
 — — Färbeversuche an Kieselsäuregelen 87.
Uhlenbruck: Schutzwirkung, Eiweißkörper-Goldsol 30, 238.
Umber und Hofmeister: Proteolytische Fermente 210.
Valko s. Frisch.
Vanino: Darstellung kolloider Goldlösungen 17.
 — Adsorption des kolloiden Goldes durch Bariumsulfat 26.
 — s. *Stöckl* 40.
Varga: Elektrizitätstransport durch kolloide Zinnsäure 112f.
 — Hydrosole der Zinnsäure 113, 114.
Vegesack, v.: Farbstoffe 181.
Vogel: Fabrikation von Schwefelhydrosolen mit Schutzkolloid 59.
 — s. *Wintgen* 221, 228, 233.
Voigt: Aufnahme von Gold durch lebende Organismen 30.
 — Kolloides Silber und medizinische Anwendung 36, 44, 159.
 — und *Heumann, J.*: Silberhydrosol nach der Keimmethode 35.
Vongerichten 197.
Vorländer: Reaktionen des Grimauxschen Eisenoxysols 140.
 — Kolloides Vanadinpentoxyd 149.
 — — Arsensulfid 153.
 — Berlinerblaureaktionen 162.
Wackenroder: Kolloider Schwefel 53.
Wagner s. Pauli.
Waldschmidt-Leitz: Chemische Struktur der Eiweißkörper 203, 217.
 — — Proteolytische Fermente 210.
Walker s. Appleyard.
Wallach: Hydrierung ungesättigter Verbindungen nach *Paal* 48.
Wassiljewa: Molybdänsäure 145.
Wedekind, E.: Kolloides Zirkonium 50.
 — — Farbstoffe 183.
Wegelin: Kolloides Vanadinpentoxyd 149.
Weigel, O.: Theorie der Eigenschaften und der Entstehung der Zeolithe 98.
 — — und *E. Steinhoff*: Ersatz von Wasser in Zeolithen durch andere Stoffe 98.
Weigert: Photographische Wirkung von polarisiertem Licht 160.

- Weimarn, v.*: Metallkolloide 3.
 — — Krystallisation des kolloiden Silbers 43.
 — — Schwefelisol 57, 58.
Weiss 159.
Weismann s. Goldschmidt 166.
Wells: Chemische Charakterisierung von Eiweißkörpern 204.
 — *s. Abderhalden*.
Westgren: Keimgröße 17.
Wewer s. Fricke.
Weyl, Th.: Fraktionierung von Eiweißkörpern 206.
Whitney und Ober: Arsensulfidisol 151, 153.
Wichmann: Krystallisation von Eiweißkörpern 207.
Wiedemann und Lüdeking: Quellungs-
 wärme von Gelatine 229.
Wiegner, Magasanik und Gessner: 147,
 Kolloides Vanadinpentoxyd 149.
 — Ultramikroskopie der Milch 236.
Wigloff s. Kraft 167.
Willstätter: Hydrate der Kieselsäure 72.
 — Zinnsäuremodifikationen 106, 108.
 — Hydrate der Tonerde 141.
 — Darstellung der Tonerdegele 142.
 — Isolierung von Enzymen 217.
 — und *Kraut*: Acetontrocknungsverfahren
 65ff., 106.
 — *Kraut und Lobinger*: Optische Homo-
 genität der Kieselsäurehydrosole 65, 67.
Winssinger: Sulfidhydrosole 154.
Winter s. van Slyke.
Wintgen: Weitgehende Dialyse gewisser
 Goldhydrosole 8.
 — Mizellaräquivalent 114.
 — und *Littmann*: Elektrizitätstransport
 durch kolloidale Zinnsäure 112.
 — Leitfähigkeitsmessungen 113.
 — und *Biltz*: Elektroäquivalent der Mi-
 zelle 137.
 — — Wanderungsgeschwindigkeit des
 Mizellions 138.
 — und *Löwenthal*: Chromoxydhydrosol 143.
 — — Äquivalentaggregation der Ge-
 latine 228.
 — und *Vogel*: Gelatineeigenschaften 221.
 — — Äquivalentaggregation der Ge-
 latine 228.
 — — Isoelektrischer Punkt der Ge-
 latine 233.
Wit s. Pauli.
Witt: Theorie der Färberei 192.
Witzmann: Kolloide Oxyde der Platin-
 gruppe 150.
- Wöhler, Lo.*: Katalytische Wirkungen der
 Metallhydrosole 34.
 — — Ätherlösliches kolloides Zinnox-
 ychlorid 101.
 — Silberpurpur und Platinpurpur 124.
 — Molybdänsäure 144, 145.
 — Kolloide Oxyde der Platingruppe 150.
Wolffrom, G.: Kolloides Silber und seine
 medizinische Anwendung 43.
Woodman: Racemisierung von Eiweißkör-
 pern 210.
- Zahn*: Organosole 165.
Zakowski: Reduktionsgeschwindigkeit der
 Goldlösungen 15.
Zocher: Eisenoxydkrystalle 131, 147.
 — Kolloides Vanadinpentoxyd 149.
Zoja: Säurefällung der Eiweißkörper 227.
Zoller, H. F.: Fraktionierung von Eiweiß-
 körpern 207.
Zsigmondy: Zur Erkenntnis der Kolloide 1,
 158, 159, 165.
 — Reduktion des kolloiden Goldes 5, 6.
 — Elektrische Ladung der Kolloidteilchen
 6, 8.
 — Beteiligung von Hydroxylionen an der
 Ladung der Kolloidteilchen des Goldes 9.
 — Besprechung von Faradays Arbeiten 11.
 — Vorsichtsmaßregeln bei Herstellung des
 Formgoldes 12.
 — Formelmethode 14.
 — Einfluß der Zeit auf das Wachstum
 der Keime 14.
 — Phosphorgold 15, 16.
 — Keimmethode 16.
 — — zur Herstellung kolloider Metall-
 lösungen 17.
 — Metallische Natur des kolloiden Goldes 18.
 — Farbe des kolloiden Goldes 20f.
 — Goldgelatinepräparate 21, 22.
 — Chemische Reaktionen des kolloiden
 Goldes 23.
 — Adsorption des kolloiden Goldes 26.
 — Umschlagszahlen organischer Substan-
 zen 28.
 — Elektrolytfällung und gegenseitige Fäl-
 lung von Kolloiden 29.
 — Goldzahl, Schutzwirkung 27, 30.
 — Goldsolchutz beruht auf Vereinigung
 der Goldteilchen mit den Eiweißteilchen
 30.
 — Silberhydrosole, Anwendung von Kei-
 men 35.
 — Silberreduktionsgemische, Wirkung von
 Goldkeimen 37.

Zsigmondy: Schutzkolloide 39.

— Goldrubinglas 49, 74.

— Kupferrubinglas 49.

— Farbenänderungen des kolloiden Silbers 44.

— Kolloidforschung in Einzeldarstellungen 47.

— s. *Kirchner*.

— und *R. Heyer*: Reines Kieselsäurehydro-
sol 65, 67.

— *W. Bachmann* und *E. Stevenson*: Orga-
nosole der Kieselsäure 71.

— Hydrate der Kieselsäure; Diagramm
von irresolublen Gelen 72.

— Theorie der Dampfdruckkonzentrations-
isothermen 78.

Zsigmondy: Darstellung von Zinnsäure 99.

— Reaktionen der *a*- und *b*-Zinnsäure
101.

— Kritik der Leitfähigkeitsmessungen 113.

— Cassiusscher Purpur 120, 122, 123.

— Seifenlösungen 167—168.

— Seifen, Ultrafiltration 172.

— — Gelbildung 176.

— Fluorescein 182, 185, 187.

— Membrangleichgewicht 214.

— Schutzwirkung Casein-Gold 237, 238.

— und *Joel*: Schutzwirkung Casein-Gold
238.

— s. *Schulz*, *F. N.*

Zunz: Verhalten der Kieselsäure gegenüber
Toxinen 90.

Sachregister.

- Absorption des Lichtes durch Eiweißkörper 209f., 215.
 Achat 95.
 Adsorption des Goldsols 26.
 — der Lösungselektrolyte 58.
 — des Kieselsäuregels 86f.
 — der Fällungselektrolyte 153.
 — der Farbstoffe 196.
 Adstringierende Wirkung (biologisch) 227.
 Äquivalentaggregat (Gelatine) 228.
 Ätzwirkung (biologisch) 227.
 Albumine s. Serumalbumin.
 Alkogelee (Gelatine) 231.
 Alkoholfällung von Eiweißkörpern 225.
 Alterung 83, 84, 146, 148.
 Aluminiumhydroxyd (Koagulation und Viskosität) 227.
 Ampholytnatur 218, 235.
 Anaphylaxie 210.
 Antimonsulfid 155.
 Argentum Credé 43.
 Arsensulfid 152.
 —, Elektrolytfällung 153.
 Augapfel (Quellung) 233.
 —, Struktur 177.
 Aussalzen von Seifen 171.

 Bariumsalze 165.
 Basenbindung durch Eiweißkörper 218f.
 Bence-Iones Eiweißkörper 211.
 Benzolgel (Gelatine) 231.
 — (Kieselsäure) 80.
 Benzopurpurin 185.
 Berlinerblau 160.
 Bromsilber 158.
 Brownsche Bewegung 2.

 Cadmiumsulfid 155.
 Cascin 204, 207, 209, 212, 225, 236f.
 Cassiusscher Purpur, chemische Natur, Synthese, Analoga (Silberpurpur) 120 bis 123, 124.
 Chromoxyd 143.
 Collargol 43.

 Dampfdruckerniedrigung in Gelen 82.
 Dampfdruckkonzentrationsisotherme 80.
 Dichroismus 197.
 Disazofarben 184.
 —, Kongorot, Benzopurpurin, Bordeaux extra, Kongorubin, Benzoblau 185.
 Doppelbrechung 95f., 138f., 147, 197.
 Drehung, optische, durch Eiweißkörper 216, 229.

 Edestin 208.
 Eieralbumin 207, 216.
 Eisenoxyd 129.
 —, Zusammensetzung der Primärteilchen 130.
 —, Micelle 131.
 — nach *Graham* 133.
 —, käufliches 133.
 —, Reaktionen 134.
 —, Leitfähigkeit 136.
 —, osmotischer Druck 138.
 —, magnetooptische Untersuchungen 138.
 — nach *Grimaux* 140.
 Elastin 204.
 Elektrisches Verhalten der Eiweißkörper 236.
 Elektroäquivalent (Mizelläquivalent) 137f.
 Elektrodialyse von Eiweißkörpern 208, 228.
 Elektrolytwirkung auf Eiweißkörper 224f., 231f.
 Enterokinase 217.
 Erepsin 217.
 Euglobulin 206, 209, 215.

 Fällung (Elektrolyt), äquivalente des Eisenoxyds 135.
 — — —, des Zinnsäuresols 111f., 115.
 — — —, fraktionierte, der Eiweißsole 206.
 — — —, des Raffoschen Schwefelsols 56, 58.
 —, gegenseitige, der Farbstoffe 188—191.
 Fällungsregel (Schulze-Hardy) für Arsensulfid 152.
 — — für Kongorubinsol 183.
 — — für Raffosches Schwefelsol 57.

Fällungsreihen des Eiweißsols 226.
 — des Kieselsäuresols 66.
 — des Raffoschen Schwefelsols 57.
 Färberei 192.
 —, Adsorptionstheorie 194.
 —, chemische Theorie 195.
 —, irreversibler Verlauf der Farbstoffaufnahme 196.
 Farbstoffe 180f.
 —, Dialyse 182.
 —, Ultramikroskopie 182.
 —, Kolloidcharakter und Zusammensetzung 183f.
 —, Löslichkeit 184.
 —, Kolloidfällung 188f.
 —, Zusammensetzung der Disazofarbstoffe 184f.
 —, Leitfähigkeitsmessungen 186.
 —, osmotischer Druck 186.
 —, Schutzwirkungen 191.
 Fermente (anorganische) 32—34.
 Ferrocyanide 160.
 Ferrocyankupfer 164.
 Festigkeit von Gelen, fädige 177.
 — von Gelatine 234.
 Fibrin, Quellung 233.
 Fibroin 204.
 Formolmethode 11—15.
 Formylzahl (Eiweißkörper) 203.
 Fraktionierung von Eiweißkörpern 206f.
 Gelatine 219, 221, 227f.
 Gelstruktur (Gelatine) 231.
 Gerinnung von Eiweißhydrosolen 224, 237.
 Gliadine 204.
 Globuline 219, 221, 204, 206, 209—211.
 Gluteline 204.
 B-Glutin 228.
 Gold, reines, kolloidales, Darstellung 10—17.
 — — —, Faradays Goldsol 10.
 — — —, Cassiuscher Purpur 10.
 — — —, Kunkels Goldrubinglas 10.
 — — —, Verfahren des Verfassers, reine hochrote kolloide Goldlösung 11.
 — — —, Verfahren 1 (mit Formol Auf) 11.
 — — —, Verfahren 2 (mit Phosphor) 15.
 — — —, Verfahren 3 (Keimmethode) 16.
 — — —, Verfahren 3a (Formol) 17.
 — — —, Koagulation 21.
 — — —, Konzentrieren der Goldlösung 12.
 — — —, Eigenschaften 13.
 — — —, Verhalten gegen Quecksilber 13.
 — — —, Reduktionsgeschwindigkeit 14.

Gold, reines, kolloidales, diverse Methoden 17.
 — — —, Nachweis der metallischen Natur 18.
 — — —, Raumgitter der Goldteilchen 19.
 — — —, Größe der Goldteilchen 19.
 — — —, Farbe (Theorie) 19, 20.
 — — —, Absorptionsspektren 20.
 — — —, blaue Goldhydrosole 20, 21.
 — — —, Farbumschlag bei der Koagulation 21.
 — — —, Reaktionen 23.
 — — —, kolloidchemisches Verhalten 23.
 — — —, Gold als Indicator 23.
 — — —, Gold als Reagens 24.
 — — —, nach *Donau* 24.
 — — —, Adsorption 26.
 — — —, Schutzwirkung 26.
 — — —, Goldzahl 26.
 — — —, Umschlagzahl 28.
 — — —, Anwendungen in Biologie und Medizin 29.
 —, geschütztes, kolloides 31.
 Goldzahl, Definition 27.
 — von Eiweißkörpern 210.

Hämoglobin 204, 208, 213, 234f.
 Halogensilber 156.
 Histone 204.
 Hitzegerinnung von Eiweißkörpern 224.
 van't Hoff'sches Gesetz und Eiweißkörper 214.
 Hofmeistersche Ionenreihen 226.
 Hohlraumvolumen der Kieselsäure 78, 84.
 Hydratation von Eiweißkörpern 223.
 Hydrierung, katalytische 47f.
 Hydrophilie (Schwefelsole, Seifensole) 52f., 168.
 Hysteresis 76f., 86.

Indikatoren 23f., 183, 237f.
 Iridium, kolloides, Herstellung nach *Paal* 45.
 Isoelektrische Eiweißkörper 208, 223.

Kapillaranalyse 198.
 Kapillaritätstheorie, Anwendung 78f.
 Katalytische Wirkungen der Platinsole 32f. 47f.
 Keimbildung 4, 13f.
 Keimmethode der Metallsoldarstellung 16f.
 Keime, Wachstum 5.
 Keratine 204, 211.
 Kieselsäure, kolloide (nach *Graham*) 64f.
 —, reine 65.

- Kieselsäure, durch Dialyse erzeugter Reinheitsgrad 65.
 —, alkalifreie, nach *Ebler* und *Fellner* 66.
 —, geringe Gefrierpunkterniedrigung derselben 66.
 —, Elektrolytfällung derselben (*Pappada*) 66.
 —, Schutzwirkung derselben und ihre Umwandlungen (*Mylius* und *Groschuff*) 67.
 Kieselsäure, Krystallisation 67.
 —, Gel, Wasserreichtum, Hydratbildung, Formart der Teilchen 68.
 —, Festwerden beim Eintrocknen, Um—, Organogele (*Graham*) 70.
 —, Benzolgel, Erklärung der Wasserbindung 71.
 —, Acetogel 72.
 —, Struktur 72.
 —, *Bütschli*s Auffassung davon 73f.
 —, ultramikroskopische Untersuchungen 74.
 —, Erklärung des Umschlags 74.
 —, Entwässerung bei stufenweiser Verminderung des Dampfdrucks (*van Bemmelen*) 76.
 —, Hohlraumvolumen (*Bachmann*) 77f.
 —, Anwendung der Kapillaritätstheorie auf den Entwässerungsvorgang 78.
 —, Bestätigung der Theorie (*Andersons* Arbeiten) 79f.
 —, Färbungen 87.
 —, Mikroskopie 87.
 —, praktische Verwendung 88.
 Koagulation des Goldes 21.
 — der Kieselsäure 66.
 — von Eiweißkörpern durch Hitze 224.
 — — — durch Alkohol 225.
 — — — durch Neutralsalze 206, 225.
 — — — durch Schwermetallsalze 226.
 — — — durch Säuren 227.
 —, biologische Bedeutung 227.
 Kohlenoxydhämoglobin 235.
 Kollagen 204.
 Kongorot 185.
 „Kontraluesin“ 51.
 Krystallisation von Kolloiden, Eisenoxyd 130f.
 — — —, Gold 32.
 — — —, Silber 42f.
 — — —, Wolfram 50.
 — — —, Schwefel 54.
 — — —, Kieselsäure 57f.
 — — —, Titansäure 124f.
 — — —, Vanadinpentoxyd 147.
 — — —, Sulfiden 152.
 — von Eiweißkörpern 205, 233.
 Krystallisationsgesetz reiner Natronseifen (*Krafft*) 177f.
 Kupfer, kolloides 49.
 Lactalbumin 207, 211.
 Ladung der Teilchen 6—10.
 Leitfähigkeitsuntersuchungen 136, 186—188.
 Lyophilie 218.
 Magnetooptische Untersuchungen 138f.
 Membranen, Kollodium, Verwendung 136.
 —, semipermeable, Bedeutung 164.
 Membrangleichgewicht (*Donnan*) bei Eiweißkörpern 213, 221f.
 Metacisenoxyd 133.
 Metalle, kolloide, Allgemeines 1.
 Metallkolloide, reine, Bildungsbedingungen 3 und 4.
 — —, Keimbildung und Wachstum 4, 5.
 — —, Verzögerung der Reduktion 5.
 — —, kleinste Keime 5.
 — —, Herstellung durch elektrische Zerstäubung 5, 6.
 — —, elektrische Ladung der Teilchen 6 bis 10.
 — — s. Gold.
 —, geschützte, Allgemeines 39.
 — —, koll. Silber nach *Lea* 39.
 — —, koll. Silber nach *Prange* 40.
 — —, koll. Silber, Reinigung 41.
 — —, koll. Silber, Organosole 41.
 — —, koll. Silber, Krystallisation 42.
 — —, koll. Silber, Technisches 43.
 — —, koll. Silber, Collargol usw. 43.
 — —, koll. Silber, medizinische Anwendungen 43.
 — —, koll. Silber, Farbenänderungen 44.
 —, geschützte, nach *Paul* und *Skita*, Platin, Palladium 45, 46.
 — —, katalytische Wirkungen des Platins 47.
 Metalle, kolloide, diverse 38, 49f.
 Metaaluminiumoxyd 142.
 Metacisenoxyd 133.
 Metathoroxyd 127.
 Metazinnssäure 115, 116.
 Metazirkonsäure 126.
 —, Hydrogel 126.
 Methämoglobin 235.
 Methylzahl der Eiweißkörper 203.
 Micell, das (*Nägeli*), s. Allgem. Teil S. 37; Plural: die Micelle.
 Milch 236f.
 Mizelläquivalent s. Elektroäquivalent.
 Mizelle, die = la micelle (*Duclaux*), s. Allgem. Teil S. 170f.

Mizellgewicht von Eiweißkörpern 213f., 228.

Molekulargewicht von Eiweißkörpern 211f., 228.

Molybdän 50.

Molybdänsäurehydrosol 145.

Molybdänblauhdsol 146.

Monone = Primärteilchen s. Allgem. Teil S. 40.

Mucoproteine 204.

Muskel-Quellung 233.

Neutralsalzfällung der Eiweißkörper 225.
Nucleoproteide 204.

Opal 94.

Organe (tierische, Quellung) 233.

Organosole 38, 41.

Organogele 70, 231.

Osmium, kolloides, Herstellung nach *Paal* 45.

Osmotischer Druck von Eisenoxydhydrosolen 138.

— von Eiweißkörpern 212f., 223, 228.

Oxyde und Oxyhydrate, kolloide 62f., 150.

Oxyhämoglobin 235.

Palladium, kolloides 46.

—, Eigenschaften nach *Oldenberg* 46.

—, Eigenschaften nach *Skita und Meyer* 46f.

Palladiumwasserstoff 46.

Pepsin 217.

Peptidbindung (Eiweißkörper) 202f.

Peptisation 109—118, 123f., 154, 218f.

Peptide 128.

Photohaloide 159.

Platinsole 32f.

—, Vergiftungserscheinungen 33.

—, Herstellung nach *Paal* 45.

Platinmetallkolloide, katalytische Wirkungen 32, 47.

Pleochroismus 42, 197.

Polypeptide 202, 217.

Protalbinsäure 45.

Protamine 204, 220.

Protargol 43.

Proteolytische Fermente 210, 217.

Protoplasma 205.

Pseudoglobulin 206, 209, 215.

„Purpursäure“ 121.

Quecksilber, kolloides 51.

—, Verhalten gegenüber Goldsol 13.

Quellung von Gelatine 229f.

Quellungsgeschwindigkeit 230.

Quellungswärme 229.

Quellungsdruck 230.

Racemisierung von Eiweißkörpern 210.

Radioaktive Stoffe 86.

Reduktionsgeschwindigkeit 14f.

Refraktion, spez. von Eiweißkörpern 209.

Röntgenstrahlenuntersuchungen an Kolloiden 31, 123, 125, 130, 140, 152, 173.

Rückblick bezüglich Zinnsäure 119f.

Säurebindung durch Eiweißkörper 220ff., 233, 237.

Säurefällung durch Eiweißkörper 227.

Schäumen der Seifen 174.

Schultze-Hardysche Regel 152.

Schutzkolloide 27, 150.

Schutzwirkungen der Kieselsäure auf Gold 66f.

— der Metazinnsäure auf Gold 116.

— des Zirkoniumoxyds auf Gold 125.

— des Caseins auf Gold 210, 237f.

— des Eiweiß auf Farbstoffe 191f.

— der Farbstoffe auf Halogensilber 191.

Schwefel, kolloider 52.

— aus $\text{SO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 53.

— aus Natriumthiosulfat 53f.

— aus alkoholischer Lösung 58.

— mit Schutzkolloid, Anwendungen 59f.

Schwermetallsalzfällung der Eiweißkörper 226.

Schwermetallsalze, biologische Wirkung 227.

Seifen 166.

—, Änderungen der Eigenschaften von Seifen höherer Fettsäuren 167.

Seifenlösungen 169.

—, Zerteilungszustand und elektrische Eigenschaften 169.

—, Struktur der Kolloidteilchen 171.

—, „saure Seifen“ 172.

—, Waschwirkung 174.

—, Strukturen der Seifengele 171.

Selen, kolloides 60f.

Serumalbumin 204, 206, 207, 209, 210, 215, 220, 223f., 226.

Silber, kolloides 34f.

— nach *Bredig* 36.

— nach *Kohlschütter* 36.

— nach *Carey Lea* 39.

—, andere Formen (Silberspiegel) 37f.

—, Modifikation A 39.

—, Modifikation C 41.

—, *Pranges* Hydrosol 40.

- Silber, Reinigung 41.
 —, Organosole 41.
 —, Krystallisation 42.
 —, technisches 43.
 —, Farbenänderungen 44.
 —, bactericide Wirkung 44.
 Silberpurpur 124.
 Silicium 50.
 Struktur, chemische, der Eiweißkörper 201, 211, 216f.
 —, kolloidchemische 217f.
 „Sulfidal“ 59.
 Sulfidhydrosol, Darstellungen 154—155.

 Thorium 50.
 Thoriumoxyd 126f.
 Titan 50.
 Titansäure 124.
 Tonerde 140.
 — nach *Graham* 142.
 — nach *Willstätter* 142.
 —, Hydrate 141.
 „Totbrennen“ 127.
 Trocknungserscheinungen 69f., 73f.
 Trypsin 217.

 Ultrafiltrationsuntersuchungen 136, 234.
 Ultramikroskopie und Dialyse der Farbstoffe 182.
 Ultramikroskopische Untersuchungen von Indicatoren 183.
 Ultramikroskopie der Milch 236.
 — von Casein-Goldsolen 238.
 Ultrazentrifuge (Anwendung) 215f.
 Umschlagspunkt 76.
 Umschlagszahl 28.

 Vanadinpentoxyd 146.
 —, Doppelbrechung 147.
 —, Elektrolytkoagulation 148.
 Vergiftung der Platinsole 33.
 Verwendung, biologische, fällende Schwermetallsalze 227.
 —, Goldsol 29f., 238.
 —, Schwefelsol 59f.
 —, pharmazeutische, Kieselsäuregel 90.
 —, technische, Aluminiumoxydgel 89.
 —, Cassiuscher Purpur 120.
 —, Kieselsäuregel 89.
 —, Leimgel 234.
 —, Wolfram, kolloides 50.
 —, therapeutische, Jodsilbersol 159.
 —, Kieselsäuregel 90.
 —, Quecksilbersol 51.
 —, Schwefelgel 60.

 Verwendung, technische, Silbersol 43.
 Viscosität von Eiweißkörpern 209, 222f., 232.
 Vitellin 204.
 „Vomasol S“ 59f.

van der Waalsches Gesetz (Anwendung auf Eiweißkörper) 214.
 Waschwirkung der Seife 174.
 Wertigkeitsregel 57f., 152.
 Wolfram, kolloides 49f.
 —, Glühlampen 50.
 Wolframblau 145.
 Wolframsäure 144.

 Zeolithe 95—98.
 Zinnsäuregel, Einfluß der Teilchenabstände auf Peptisierbarkeit 104.
 —, chemische Theorien der Zinnsäuremodifikationen (*Willstätter*) 106.
 —, Elektrizitätstransport durch Zinnsäure 112.
 —, Einfluß des Peptisationsmittels 109.
 Zinnsäuregele verschiedener Teilchengröße 102, 103.
 —, affine Adsorptionsisothermen 103.
 —, Wassergehalt der Modifikationen 100.
 Zinnsäurehydrosol, Darstellung 98.
 —, Eigenschaften 99.
 —, Elektrolyse 99.
 —, Schutzwirkung 99, 115.
 —, Modifikationen a und b 100.
 —, *Mecklenburgs* Theorie der Modifikationen 102.
 —, Viscosität und Oberflächenspannung 111.
 —, osmotischer Druck 111.
 —, Elektrolytfällung 111.
 —, Ultrafiltration 110.
 —, Struktur der Teilchen 111.
 —, Leitfähigkeitsmessungen 113.
 —, elektrische Ladung 113.
 —, Elektroäquivalent 113.
 —, Zusammensetzung 114.
 —, Verhältnis Masse zu Ladung 114.
 —, *Vargas* und *Wintgens* Untersuchungen 112—115.
 Zinnsäure, Metazinnsäure 115—116.
 —, Säurepeptisation 116—118.
 —, Alkali-peptisation 118.
 —, Ultrafiltration 117.
 Zinnsäuregel 119.
 —, Peptisation 119.
 Zirkonium, Hydrosol 30.
 Zirkoniumoxyd, Hydrosol 125.

